# Untersuchung der lokalen Bindungsgeometrie von Sauerstoff auf ausgesuchten Metallen und intermetallischen Verbindungen mittels Synchrotronstrahlung

Inaugural-Dissertation zur Erlangung
der Doktorwürde am Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Uwe Döbler
aus Strasburg

Berlin 1986

UNIV. LIBRARY NOTRE DAME

Druck: Copy-Center in Dahlem
Ladenbergstraße 2-4
1000 Berlin 33
Tel. 831 40 25

# Untersuchung der lokalen Bindungsgeometrie von Sauerstoff auf ausgesuchten Metallen und intermetallischen Verbindungen mittels Synchrotronstrahlung

Inauguraldissertation zur Erlangung
der Doktorwürde am Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Uwe Döbler
aus Strasburg

Berlin 1986

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Baberschke
2. Gutachter: Prof. Dr. F. Forstmann

Tag der Promotion: 2.7.1986

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung ..... 1

2. Theoretische Grundlagen und Analyseverfahren
von SEXAFS- und NEXAFS-Spektren ..... 4
2.1. Einleitung ..... 4
2.2. EXAFS-Formalismus ..... 6
2.3. SEXAFS-Datenanalyse ..... 8
2.4. NEXAFS-Analyse ..... 11

3. Experimenteller Teil ..... 13
3.1. Probenpräparation ..... 13
3.2. Meßapparatur ..... 14
3.3. Elektronennachweismethoden ..... 15
3.4. Normierung der Spektren ..... 16

4. Strukturelle Untersuchungen der (2x1)-Struktur
von Sauerstoff auf Cu(110) und Ni(110) ..... 17
4.1. Zusammenfassung ..... 17
4.2. Strukturmodelle und Literaturergebnisse ..... 17
4.2.1. (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) ..... 20
4.2.2. (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Ni(110) ..... 21
4.3. Experimentelle Untersuchungen an beiden Systemen
und Diskussion der Ergebnisse ..... 23
4.3.1. SEXAFS-Messungen an (2x1)O auf Cu(110) ..... 24
4.3.2. SEXAFS-Messungen an (2x1)O auf Ni(110) ..... 33
4.3.3. Diskussion der Ergebnisse beider Systeme ..... 39
4.4. Analyse weiter entfernt liegender Rückstreu-
schalen der Ni(110)-Ebene ..... 42

5. Strukturelle Untersuchungen der ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°- und
($\sqrt{2}$x2$\sqrt{2}$)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) ..... 47
5.1. Zusammenfassung ..... 47
5.2. Einleitung ..... 47
5.3. SEXAFS und NEXAFS an beiden Systemen
und Diskussion der Ergebnisse ..... 49
5.3.1. SEXAFS-Untersuchungen an der ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Struktur ..... 50
5.3.2. NEXAFS-Untersuchungen an der ($\sqrt{2}$x$\sqrt{2}$)R45°-Struktur ..... 56
5.3.3 SEXAFS-Untersuchungen an der ($\sqrt{2}$x2$\sqrt{2}$)R45°-Struktur ..... 60
5.3.4. NEXAFS-Untersuchungen an der ($\sqrt{2}$x2$\sqrt{2}$)R45°-Struktur ..... 63

6. Untersuchungen der Reaktion von Sauerstoff mit der (110)-
und (100)-Oberfläche der intermetallischen Verbindung $LaAl_2$ ..... 66
6.1. Zusammenfassung ..... 66
6.2. Einleitung ..... 67
6.3. Experimentelle Ergebnisse ..... 68
6.3.1. Untersuchungen mittels Auger-Elektronenspektroskopie
und Photoemission ..... 68
6.3.2. SEXAFS-Untersuchungen an $LaAl_2$(110) und $LaAl_2$(100) ..... 74
6.3.3. Photonenstimulierte Desorption an $LaAl_2$(100) ..... 76
6.4. Diskussion ..... 80

7. Untersuchungen der Reaktion von Sauerstoff mit der (110)-
und (100)-Oberfläche der intermetallischen Verbindung $LaB_6$ ..... 83
7.1. Zusammenfassung ..... 83
7.2. Einleitung ..... 83
7.3. Experimentelle Ergebnisse der Messsungen an $LaB_6$ ..... 86
7.3.1. SEXAFS- und NEXAFS-Untersuchungen und Diskussion ..... 86
7.3.2. Photoemissionsuntersuchungen und Diskussion ..... 90
8. Zusammenfassendes Schlußwort ..... 94

Referenzliste ..... 95

Anhang A:
Phasenübertragbarkeit: Ein Vergleich theoretischer Phasen mit dem Experiment ..... 104

Anhang B:
Vergleich zwischen Fourier-Transformation und 'least squares'-Fit bei der Auswertung von SEXAFS-Spektren ..... 107

Anhang C:
Untersuchungen an der Kohlenstoff-1s-Kantenstruktur von chemisorbierten Molekülen mittels Detektierung von Fluoreszenzphotonen ... 110

Anhang D:
Einfluß der Rekonstruktion der Oberfläche auf die kantennahe Struktur von (2x1)O auf Cu(110) ..... 114

## 1. Einleitung

Die Untersuchung von adsorbatbedeckten Festkörperoberflächen ist im Hinblick auf das Verständnis von technisch wichtigen Reaktionen der heterogenen Katalyse, Grenzflächenproblemen bei der weiteren Miniaturisierung von Halbleiterbauelementen und durch grundlegende physikalische Fragestellungen, wie der strukturellen Anordnung oder der Bindungsmechanismen und -energien des Adsorbat-Substrat-Systems, von wachsendem Interesse.

Zur Untersuchung von Oberflächen wird heute zunehmend Synchrotronstrahlung verwandt. Die in ihren Eigenschaften gut berechenbare Strahlung (Schwinger, /Sch46, Sch49/) zeichnet sich durch einen großen, kontinuierlichen Spektralbereich vom sichtbaren Licht, bis zum weichen Röntgengebiet aus. Mit geeigneten Monochromatoren ist die Photonenenergie durchstimmbar und erreicht, oder übertrifft die Intensität üblicher Laborquellen. Weitere wichtige Merkmale sind der hohe Polarisationsgrad in der Umlaufebene der beschleunigten Teilchen und eine wohldefinierte Zeitstruktur.

Der 1982 fertiggestellte Elektronenspeicherring für Synchrotonstrahung in Berlin (BESSY) mit einer kritischen Energie von 600 eV, bietet ausgezeichnete Bedingungen zur Untersuchung von Anregungsprozessen bis in den weichen Röntgenbereich. Mit dem bei nahezu allen Messungen dieser Arbeit verwandten Plangittermonochromator SX-700 der Fa. Zeiss /Pet82, Pet84/ kann der Energiebereich von 9 eV bis 2200 eV überstrichen werden. Mit dem holographisch hergestellten 1200 Linien/mm Gitter erhält man bei 800 eV einen Photonenfluß von $10^{10}$ Photonen $s^{-1}$ $\Delta E^{-1}$, bezogen auf 100 mA Ringstrom. Die Lage des Maximums der Transmissionsfunktion bei 800 eV macht dieses Gitter insbesondere zur Untersuchung von Rumpfniveaus leichter Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor geeignet.

In dieser Arbeit wird schwerpunktmäßig die lokale Struktur von Adsorbat-Substrat-Grenzflächen am Beispiel der Adsorption von Sauerstoff auf ausgewählten Oberflächen reiner Metalle und intermetallischer Verbindungen untersucht. Dazu wird die Feinstruktur oberhalb der Sauerstoff-1s-Röntgenabsorptionskante als Funktion der eingestrahlten

Photonenenergie registriert.

Bereits 1931 wurde von Kronig /Kro31, Kro32/ eine direkte Beziehung zwischen den im Experiment beobachteten Oszillationen des Absorptionskoeffizienten, im Bereich von 50 eV bis zu mehreren hundert Elektronenvolt oberhalb der Kante, und der lokalen Struktur um das absorbierende Atom gefunden. Diese Oszillationen werden heute üblicherweise als EXAFS-Oszillation bezeichnet (EXAFS: 'Extended X-ray Absorption Fine Structure').

Wird EXAFS an der Absorptionskante einer Adsorbatschicht untersucht, spricht man von 'Surface' EXAFS oder SEXAFS. Die Untersuchung von Adsorbaten mittels SEXAFS ist aus Intensitätsgründen erst durch die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen wie BESSY möglich geworden. Bei den derzeit üblichen Signal-Rausch-Verhältnissen ist die Bestimmung interatomarer Abstände mit einer Genauigkeit bis zu 0.02 A mögich. Ausführliche Beschreibungen der EXAFS- und SEXAFS-Methode sind in Arbeiten von Stern /Ste78/, Eisenberger et al. /EKi78/, Lee et al. /LBe77/, Rabe et al. /RHa80/, Prins et al. /PKo85/ und Stöhr et al. /SJB82, Stö84, Stö85/ zu finden.

Innerhalb der letzten fünf Jahre wird auch in wachsendem Maße die kantennahe Struktur, d.h. die ersten 30 eV oberhalb der Absorptionskante, untersucht. Dieser Bereich wird als NEXAFS-Bereich (NEXAFS: 'Near Edge X-ray Absorption Fine Structure') oder XANES-Bereich (XANES: 'X-ray Absorption Near Edge Structure') bezeichnet. Die theoretische Behandlung von NEXAFS-Daten ist erheblich aufwendiger als für den SEXAFS-Bereich, da wegen der geringen kinetischen Energie der Photoelektronen nahe der Kante Mehrfachstreuprozesse berücksichtigt werden müssen, während zur Analyse der SEXAFS-Daten eine Einfachstreutheorie genügt.

In dieser Arbeit werden für das System Sauerstoff chemisorbiert auf Cu(100) die experimentellen NEXAFS-Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen verglichen.

Im theoretischen Teil (Kapitel 2) erfolgt eine knappe Einführung in den (S)EXAFS-Formalismus und die Analysemethode der Daten. Es folgt eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Kapitel 3.

In Kapitel 4 und 5 werden die Resultate der Röntgenabsorptionsuntersuchungen an Sauerstoff chemisorbiert auf der offenen (110)-Ebene von Kupfer und Nickel und auf der kompakten (100)-Ebene von Kupfer beschrieben. Die Untersuchung der Reaktion von Sauerstoff mit den intermetallischen Verbindungen $LaAl_2$ und $LaB_6$ ist in Kapitel 6 und 7 dargestellt.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

## 2. Theoretische Grundlagen und Analyseverfahren von SEXAFS- und NEXAFS-Spektren

### 2.1. Einleitung

Die Feinstruktur oberhalb einer Röntgenabsorptionskante, die in Abb. 2.1. für atomaren Sauerstoff chemisorbiert auf einer Cu(100)-Ebene dargestellt ist, läßt sich in zwei Bereiche aufgliedern: Die kantennahe Struktur bis etwa 50 eV oberhalb der Kante ('Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS bzw. 'X-ray Absorption Fine Structure', XANES) mit zum Teil scharfen, resonanzartigen Strukturen und den kantenfernen Bereich, der durch ein oszillatives Verhalten der Absorption charakterisiert ist ('Extended X-ray Absorption Fine Structure', EXAFS). Der EXAFS-Bereich beginnt bei etwa 50 eV und erstreckt sich bis zu mehreren hundert Elektronenvolt oberhalb der Röntgenabsorptionskante.

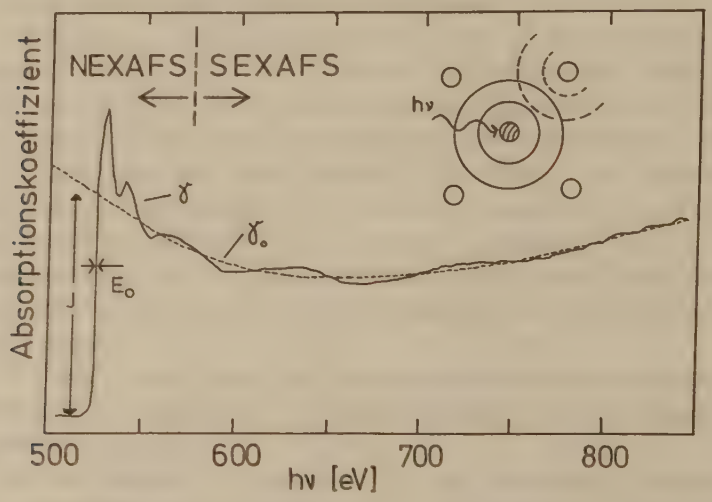



Abb. 2.1. Feinstruktur des Absorptionskoeffizienten $\gamma$ oberhalb der Sauerstoff-1s-Kante von chemisorbiertem Sauerstoff auf der Cu(100)-Ebene. Das SEXAFS-Signal erhält man nach Abzug der glatten, gestrichelt eingezeichneten Spline-Funktion $\gamma_0$.

Die EXAFS-Oszillationen sind direkt mit der lokalen Nahumgebung des Atoms, dessen Absorptionsfunktion untersucht wird, verknüpft. Dies kann mit folgendem einfachen Bild erklärt werden: Durch das eingestrahlte Photon wird ein Elektron z.B. aus einer 1s-Schale in einen unbesetzten, nicht gebundenen Zustand angeregt. Die auslaufende Elektronenwelle wird an den Nachbarschalen gestreut. Die Interferenz zwischen der ausgehenden und der rückgestreuten Welle am Ort des absorbierenden Atoms, bewirkt eine Modulation des Absorptionskoeffizienten, die dann als EXAFS im Experiment beobachtet wird. Dies erklärt auch den lokalen Charakter des EXAFS-Signals.

Die Amplitude der EXAFS-Oszillationen wird durch atomare Eigenschaften des Rückstreuers und durch inelastische Prozesse, die eine Störung der Kohärenz der Elektronenwelle innerhalb der Nahumgebung bewirken, bestimmt. Von entscheidender Bedeutung für die Analyse der Daten dieser Arbeit ist jedoch die Abhängigkeit der Amplitude von der Anzahl der Rückstreuer, d.h. von der Koordination des Absorbers bzw. von einer effektiven Koordinationszahl. Die effektive Koordinationszahl berücksichtigt die geometrische Anordnung der rückstreuenden Atome mitberücksichtigt und wird später in diesem Kapitel genauer definiert.

Durch die einfallende, linear polarisierte Synchrotronstrahlung wird ein elektrischer Dipolübergang angeregt. Bezeichnet man den Anfangszustand mit a> und den Endzustand des Systems mit e>, dann kann man, unter Verwendung der "Goldenen Regel" den Absorptionskoeffizient $\gamma$ als Matrixelement des elektrischen Dipoloperators in diesen Wellenfunktionen schreiben: $\gamma \propto |\langle a|\vec{e}\cdot\vec{r}|e\rangle|^2$.

Als Oberflächen-EXAFS (Surface EXAFS, SEXAFS) werden EXAFS-Untersuchungen an einer Absorptionskante eines Atoms oder Moleküls, das auf einem Substrat adsorbiert ist, bezeichnet. Die Möglichkeit EXAFS an einer Oberflächenschicht von ca. $10^{15}$ Teilchen durchzuführen, wurde 1976 zuerst von Lee /Lee76/ diskutiert und 1978 von Citrin et al. /CEH78/ erstmalig an einer 1/3 Monolage Jod auf Ag(111) experimentell nachgewiesen. Innerhalb der letzten 10 Jahre wurde SEXAFS an vielen

verschiedenen Adsorbat-Substrat-Systemen gemessen: z.B. O/Al(111) /NBJ81/, S/Ni(100) /BSJ81/, I/Ge(111) /CER82/, O/Ni(100) /SJK82/, Cl/Si(111) und Ge(111) /CRE83/, Cu(110) /DBH84/, O/Ag(110) /PHa84/, O/Cu(100) /DBS85/ (für einen vollständigen Überblick siehe /Stö85/).

In der Regel sind die Adsorbatsysteme von genügend niedriger Symmetrie, so daß die lineare Polarisation der Synchrotonstrahlung ausgenutzt werden kann und winkelabhängige Messungen eine vollständige Bestimmung der Adsorptionsgeometrie mit Bindungslänge und Koordination ermöglichen.

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist auf eine langreichweitige periodische Struktur (>50 A) angewiesen. Die Interferenz im EXAFS-Bereich benötigt das nicht und hängt nur vom Abstand der nächsten Rückstreuschalen ab. Zur Auswertung der EXAFS-Daten reicht die Berüchsichtigung von Einfachstreuprozessen aus, während zur Analyse von LEED- und NEXAFS-Daten, wegen des kleinen $\vec{k}$-Vektors der Elektronenwelle und der damit verbundenen großen, mittleren freien Weglänge der Elektronen, Mehrfachstreurechnungen durchgeführt werden müssen.

## 2.2. EXAFS-Formalismus

Als EXAFS $\chi(h\upsilon)$ eines gemessenen Absorptionsspektrums $\gamma$ wird

$$\chi(h\upsilon) = ( \gamma - \gamma_0 ) / J \qquad (1)$$

definiert, wobei $\gamma_0$ ein glattes Spline-Polynom ist, das dem monotonen Abfall des atomaren Absorptionskoeffizienten Rechnung trägt. Der Kantensprung J ist gleich der Änderung des Absorptionskoeffizienten an der Kante, also experimentell die Differenz der Zählrate vor und nach der Kante und dient zur Normalisierung des EXAFS-Signals. Betrachtet man das in einen ungebundenen Zustand angeregte Elektron als freies Elektron, dann kann man (1) als Funktion des Wellenvektors k schreiben.

Die kinetische Energie des Photoelektrons ist an der Absorptionskante $E_0$ gleich Null. Bei einer Photonenenergie von $h\nu$ erhält man

$$k = 0.5123 \, ( h\nu - E_0 )^{1/2} , \qquad (2)$$

wobei k in $A^{-1}$ und $E_0$ und $h\nu$ in eV gegeben sind.

Häufig wird $E_0$ willkürlich gleich dem Wendepunkt der Absorptionskante gesetzt und als freier Parameter ein "Inneres Potential" $\Delta$ eingeführt, womit sich der um $\Delta$ korrigierte Wellenvektor k' zu

$$k' = ( k^2 - 0.2625 \, \Delta )^{1/2} \quad \text{mit} \quad h\nu = E_0 + \Delta \qquad (3)$$

ergibt.

Das EXAFS-Signal $\chi(k)$ kann nach Stern /Ste74/, Ashley et al. /ADo75/ und Lee et al. /LPe75/ für K- oder $L_1$-Kanten beschrieben werden durch

$$\chi(k) = - \sum_i A_i(k) \sin \left[ 2kR_i + \phi_i(k) \right] , \qquad (4)$$

dabei erfolgt die Summation über alle Atome einer Schale i im Abstand $R_i$.

$\phi_i(k)$ ist die Geamtphasenverschiebung, welche die Elektronenwelle beim Austritt aus dem Potential des angeregten Atoms, bei der Rückstreuung und beim Wiedereintritt in dessen Potential erfährt. Sie ist im wesentlichen eine Funktion des Absorber-Rückstreuer-Paares und kann daher, wenn sie für ein bekanntes System z.B. O-Cu in $Cu_2O$ bestimmt worden ist, auf ein unbekanntes System (z.B. Sauerstoff chemisorbiert auf Kupfer) angewandt werden (Phasenübertragbarkeit, siehe dazu auch Anhang A).

Die Amplitudenfunktion $A_i(k)$ setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen und kann für den Fall gleicher Atome in der Rückstreuschale i geschrieben werden als

$$A_i(k) = ( N_i^*/kR_i^2) \, F_i(k) \, e^{-2\sigma_i^2 k^2} \, e^{-2R_i/\lambda(k)} . \qquad (5)$$

$F_1(k)$ ist die Rückstreuamplitude, die von der Atomsorte abhängig ist. Der erste Exponentialterm ist ein Debye-Waller ähnlicher Faktor und berücksichtigt die Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage, während der zweite die Dämpfung der Elektronenwelle durch inelastische Streuungen (mittlere freie Weglänge $\lambda(k)$ der Photoelektronen) beschreibt.

Die effektive Koordinationszahl $N_i^*$ ergibt sich für K- und $L_1$-Kanten zu

$$N_i^* = 3 \sum_{j=1}^{N_i^*} \cos^2 \alpha_{ij} \quad , \qquad (6)$$

wobei $\alpha_{ij}$ der Winkel zwischen dem $\vec{E}$-Vektor und der Kernverbindungsachse zwischen dem absorbierenden Atom und dem j-ten Rückstreuatom der i-ten Schale $\vec{r}_{ij}$ ist. $N_i^*$ ist gleich der "wahren" Koordination für isotrope Systeme z.B. polykristalline Proben /Stö85/.

Ist die Adsorptionsgeometrie von höherer als zweizähliger Symmetrie, so hängt $N^*$ nur vom Polarwinkel $\theta$ und nicht mehr vom Azimutalwinkel $\phi$ ab /Stö85/. $\theta$ wird zwischen $\vec{E}$ und der Oberflächennormalen $\vec{n}$ gemessen. Die effektive Koordinationszahl $N^*$ ist für SEXAFS-Untersuchungen von besonderer Bedeutung. Durch einen Vergleich der Verhältnisse winkelabhängiger EXAFS-Amplituden mit dem Verhältnis der entsprechenden effektiven Koordinationszahlen für eine angenommene Adsorptionsgeometrie, kann ein Strukturmodell auf seine Gültigkeit getestet werden.

## 2.3. SEXAFS-Datenananlyse

Ziel der Analyse ist es, die Beiträge verschiedener Rückstreuschalen zu trennen und aus der Phase und Amplitude die Bindungslänge zum Zentralatom und die Koordination zu bestimmen. Die Analyse der Daten wird in der Regel mittels Fourier-Transformation (FT) durchgeführt. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit verwandt. In Ergänzung dazu sind die Daten auch direkt mit einer geeigneten Sinusfunktion gefittet worden (siehe Anhang B). Die Übereinstimmung

beider Methoden in der Abstandsbestimmung war besser als 0.02A.

Vor der Fourier-Transformation wird das gemessene EXAFS-Signal mit einer Wichtungsfunktion $k^n$ multipliziert. Die Zahl n wird zwischen 1 und 3 gewählt, abhängig davon, ob der untere (n=1) oder der obere (n=3) k-Bereich stärker betont werden soll. Dies geschieht zur Kompensation der Dämpfung der EXAFS-Amplitude.

Die Fourier-Transformation erfolgt nach

$$f(r) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k)\, k^n\, e^{-i2kr}\, dk \,. \qquad (7)$$

Die Werte für $k_{min}$ und $k_{max}$ werden so gewählt, daß sie mit Nullstellen der EXAFS-Funktion zusammenfallen. Dabei sollte $k_{min}$ nicht kleiner als $\approx 3A^{-1}$ und $k_{max}$ so groß wie möglich sein.

Die Rücktransformation der Daten erfolgt nach Multiplikation mit einer geeigneten Fensterfunktion um den Peak der untersuchten Nachbarschale. Aus der rücktransformierten Funktion kann man eine voneinander unabhängige, eindeutige Amplitudenfunktion A(k) und Phasenfunktion $\delta(k)$ bestimmen.

In einem weiteren Schritt der Analyse wird die Gesamtphase $\delta(k)=2kR+\phi(k)$ eines Standards und eines unbekannten Systems verglichen. Unter der Annahme der Phasentransferierbarkeit , d.h. die Phase $\phi_s(k)$ des Standards ist gleich der Phase $\phi_u(k')$ des unbekannten Systems, erhält man

$$( \delta_u(k) - \phi_s(k') )^2 = 4R_0^2 ( k^2 - 0.2625\, \Delta ). \qquad (8)$$

Unterschiedliche chemische Umgebungen werden dabei in einer nach Gleichung (3) verschobenen k-Skala berücksichtigt.

Trägt man $(\delta_u(k)-\phi_s(k'))^2$ gegen $k^2$ auf, so kann man aus der Steigung die Bindungslänge $R_u$ und aus dem Achsenabschnitt das "Innere Potential" $\Delta$ bestimmen. Der Fitparameter $\Delta$, der bereits in $\phi_s(k')$ eingeht, wird dabei selbstkonsistent variiert.

Diese Methode hat gegenüber der von Rabe vorgeschlagenen Methode /MRS78/, die ergänzend verwandt wird, den Vorteil, in der Abstandsbestimmung nicht empfindlich vom "Inneren Potential" abzuhängen. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden war in der Regel besser als 0.01 A.

Zur Bestimmung der Koordination des Zentralatoms gibt es zwei unterschiedliche Methoden. In der ersten wird $\ln(A_S(k)/A_U(k))$ gegen $k^2$ auftragen. Nach Gleichung (2) erhält man für das Verhältnis

$$\ln\left[ A_S(k)/A_U(k) \right] = \ln( N_S^* R_U^2 / N_U^* R_S^2 ) + 2k^2( \sigma_U^2 - \sigma_S^2 ) + 2( R_U/\lambda_U - R_S/\lambda_S ). \qquad (9)$$

Aus dem Achsenabschnitt kann somit $N_U^*$ und aus der Steigung $\sigma_U^2-\sigma_S^2$ bestimmt werden. Der letzte Term in (9) ist im allgemeinen vernachlässigbar, da $2|R_U-R_S| \approx 0.2$ A $\ll \lambda \approx 5$ A ist. Bei der Herleitung von (9) wird die Gleichheit von $F_U(k)$ und $F_S(k)$ vorausgesetzt (Amplituden-Übertragbarkeit).

Die Amplitude der Rückstreuung wird durch die Valenzelektronen beeinflußt. Diese werden jedoch am stärksten durch unterschiedliche chemische Umgebungen verändert. Daher ist die Übertragbarkeit der Amplitude bei weitem nicht so gut erfüllt, wie die der Phase, bei der nur der Schwerpunkt der Ladungsverteilung erhalten bleiben muß.

Die Probleme der Amlitudenübertragbarkeit lassen sich umgehen, indem relative Amplituden für verschiedene Winkel zwischen der Röntgenstrahlung und der Oberfläche verglichen werden. Bei dieser zweiten Methode sind sowohl der Debye-Waller-Faktor als auch $\lambda$ identisch. Es genügt dann $A(\theta_1)/A(\theta_2)$ über den k-Bereich zu mitteln.

$$A(\theta_1) / A(\theta_2) = N^*(\theta_1) / N^*(\theta_2) \qquad (10)$$

In den meisten Fällen reicht die experimentelle Bestimmung von $N^*(\theta_1)/N^*(\theta_2)$ aus, um zwischen verschiedenen Strukturmodellen zu unterscheiden.

## 2.4. NEXAFS-Analyse

Obwohl der NEXAFS-Bereich, d.h. die ersten 50 eV oberhalb einer Absorptionskante, reich an struktureller Information ist, wurde er bisher als Informationsquelle kaum genutzt. Die Ursache dafür ist der große rechnerische Aufwand bei der Analyse der Daten, da zur Beschreibung der kantennahen Struktur vollständige Mehrfachstreurechnungen durchgeführt werden müssen.

Innerhalb der letzten fünf Jahre wurde begonnen NEXAFS-Untersuchungen an Molekülen durchzuführen, die auf einer Oberfläche adsorbiert sind. Stöhr et al. /SBJ81/ zeigten erstmalig für CO und NO chemisorbiert auf einem Ni(100)-Kristall, daß aus der Winkelabhängigkeit der Spektren zwischen dem $\vec{E}$-Vektor der Synchrotronstrahlung und der Molekülachse, auf die Orientierung der Moleküle relativ zum Substrat geschlossen werden kann.

Die kantennahe Struktur der Absorptionskante eines Rumpfniveaus von einem Atom des Moleküls, ist dominiert von molekülspezifischen $\pi$- und $\sigma$-Resonanzen. Mögliche Rückstreubeiträge von Substratatomen wurden bei der Analyse der kantennahen Struktur vernachlässigt. Detaillierte Information über NEXAFS an Molekülen sind in einem Übersichtsartikel von Sette et al. /SSt85/ zu finden.

Im Gegensatz zu Untersuchungen an Molekülen müssen bei atomaren Adsorbaten die Streubeiträge der Substratatome bei der theoretischen Beschreibung der kantennahen Struktur mit einbezogen werden. Das "Molekül" wird gewissermaßen von den Adsorbatatomen und den nächsten Nachbarschalen des Substrats gebildet. Dies macht es erst möglich, aus der kantennahen Struktur die lokale Bindungsgeometrie des Adsorbatatoms zu bestimmen.

Durch die größere freie Weglänge der Elektronen im NEXAFS-Bereich kann über die Mehrfachstreuung neue strukturelle Information gewonnen werden, die mittels SEXAFS nicht erreichbar ist.

Die Analyse der Daten dieser Arbeit erfolgte von D.D. Vvedensky mit dem Programm ICXANES /VSP86/, einer erweiterten Version des XANES-Programms /DPH82/, in dem eine vollständige Mehrfachstreurechnung innerhalb eines 'Clusters' durchgeführt wird. Das 'Cluster' wird durch

das zentrale, absorbierende Atom und die lokale Umgebung bis zu einem radialen Abstand, der durch die elastische Streulänge der emittierten Photoelektronen bestimmt ist, gebildet. Das 'Cluster' ist in konzentrische Schalen von Atomen unterteilt und die Mehrfachstreugleichungen werden zunächst innerhalb jeder Streuschale gelöst, und erst in einem zweiten Schritt rekursiv zwischen den Schalen und dem Zentralatom.

Die Streueigenschaften der Schalen werden durch einen Satz von Streuphasen bis zu einem Drehimpuls von l=3 beschrieben. Die berechnete Reflexionsmatrix ergibt direkt die NEXAFS-Absorptionsquerschnitte in der Einelektronentheorie.

Mehrelektroneneffekte, die die Lebensdauer des Rumpfniveaus und der Photoelektronen begrenzen, werden in einem komplexen (absorptiven) Potential berücksichtigt. Sie bewirken eine Verbreiterung der berechneten Strukturen.

Detaillierte Informationen über die Programme und auch über deren Formalismus für Mehrfachstreuungen in der kantennahen Struktur sind in /DPH82/ und /VSP86/ gegeben.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1. Probenpräparation

Die verwandten Cu(110)- und Cu(100)-Proben wurden freundlicherweise von J. Haase und K. Horn (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft) zur Verfügung gestellt. Sie wurden mittels Funkenerosion von einem Rohling geschnitten und mechanisch mit Schleifmitteln verschiedener Körnung poliert. Die Körnung im letzten Arbeitsgang betrug 0.5 µm. Die Kristallscheiben waren 3 mm dick und hatten eine Fläche von ca. 1 $cm^2$. Im Ultrahochvakuum (UHV) wurden die Proben 2 Tage lang im Wechsel mit Argonionen (10 µA, 1 keV) gesputtert und bei 600 K getempert, bis ein kontrastreiches LEED-Bild beobachtet werden konnte.

Die Oberflächenreinheit wurde mittels 'Auger Electron Spectroscopy' (AES) geprüft. Die Restverunreinigungen lagen unterhalb der Nachweisgrenze der Apparatur (Zylinderspiegelanalysator der Fa. PHI) von 0.05 Monolagen.

Der Ni(110)-Kristall wurde freundlicherweise von A. Baratoff (IBM-Zürich) zur Verfügung gestellt. Seine polierte Fläche betrug ca. 0.5 $cm^2$ und er zeigte scharfe LEED-Reflexe. Auch bei Verwendung hochreiner Ausgangsmaterialien (5N) sind im Volumen des Ni-Kristalls immer Restverunreinigungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel vorhanden, die innerhalb weniger Stunden an die Oberfläche segregieren können. Der Kohlenstoff stellt ein besonderes Problem dar, da größere Mengen (1 Monolage) zu einer Passivierung der Oberfläche führen. Dadurch kann z. B. Sauerstoff nicht mehr an das Substrat gebunden werden.

Die Kohlenstoffschicht wurde beim verwandten Kristall durch Sputtern mit $Ar^+$ bei 600 K entfernt. Bildet der Kohlenstoff keine kompakte Schicht, so reagiert er unter Sauerstoffzugabe bei 490 K zu Kohlenmonoxid und desorbiert. Da zur Herstellung der untersuchten (2x1)-Überstruktur von Sauerstoff auf Ni(110) der Probe 1 L Sauerstoff bei 490 K angeboten wurden, erreichte man gleichzeitig eine chemische Reinigung der Oberfläche von kleinen Kohlenstoffverunreinigungen, die in der Zeit zwischen Sputtern und Sauerstoffbelegung an die Oberfläche gelangt waren.

Die $LaAl_2$-Einkristalle wurden nach dem Czochralski-Verfahren /Czo18/ in einer Argonatmosphäre aus der Schmelze gezogen. Die Ausgangsmaterialien hatten eine Reinheit von 5N. Das Lanthan wurde vor dem Zusammenschmelzen so lange gefeilt, bis eine metallisch glänzende Oberfläche vorhanden war. Die mechanische Bearbeitung der $LaAl_2$-Einkristalle erfogte analog zum Kupfer. Zur Grundreinigung der Kristalloberfläche wurden die Proben bei 600 K mit $Ar^+$ gesputtert. Innerhalb eines Tages war eine "nahezu" sauerstofffreie Oberfläche erreichbar.

Es war nicht möglich, die Restsauerstoffverunreinigung unterhalb eines Grenzwertes, der einer Dosierung von 0.05 L Sauerstoff entspricht, zu bekommen. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich der im Volumen gelöste Sauerstoff, der bei der Kristallherstellung von Lanthanverbindungen nur mit erheblichem technischem Aufwand gesenkt werden kann.

Die $LaB_6$-Einkristalle sind von K. Winzer (Universität Göttingen) für Elektronen-Spin-Resonanz Messungen gezogen worden. Daher enthielten sie geringe Dotierungen von magnetischen Seltenen Erden: 200ppm Gd in $LaB_6$(100) und 0.5% Dy in $LaB_6$(110). Eine eventuelle Anreicherung der Dotierungselemente an der Oberfläche konnte mittels AES nicht nachgewiesen werden, obwohl die Nachweisempfindlichkeit etwa 0.05 Monolagen beträgt. Es findet somit keine Segregation von Gd oder Dy an die Oberfläche statt, und eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch die Dotierungen ist daher nicht zu erwarten.

Die Reinigung der Oberfläche erfolgte durch $Ar^+$-Beschuß bei 600 K. Nach dem Sputtern waren die Restverunreinigungen von Kohlenstoff und Schwefel kleiner als 0.05 Monolagen. Wie im Falle des $LaAl_2$ konnte der Restsauerstoffgehalt der Oberfläche nicht unter den Grenzwert einer äquivalenten Dosierung von 0.05 L Sauerstoff reduziert werden.

### 3.2. Meßapparatur

Alle Experimente wurden in der von J. Haase und A. Puschmann aufgebauten BESSY-Nutzerkammer durchgeführt. Sie ermöglicht in situ

LEED, AES und Photoemissionsmessungen (PES), sowie verschiedene Elektron-Yield-Techniken und die Probenreinigung durch $Ar^+$-Beschuß. Die Probe war an einem Manipulator befestigt, der eine lineare Variation der Probenposition in allen drei Raumrichtungen erlaubt. Zusätzlich konnte die Probe um eine Achse, senkrecht zur einfallenden Synchrotronstrahlung und zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$, um 360° gedreht werden (Polarwinkel θ).

Durch eine geeignete Probenaufhängung konnte die Temperatur der Probe zwischen 90 K und 1300 K variiert werden. Der Basisdruck war in der Regel $1*10^{-10}$ mbar oder besser. Eine detaillierte Beschreibung des Systems befindet sich in /Pus86/.

### 3.3. Elektronennachweismethoden

Zur Messung des EXAFS-Signals kann der Absorptionskoeffizient γ direkt aufgenommen werden oder ein Prozeß, der direkt proportional dazu ist. Für SEXAFS an Atomen mit kleiner Ordnungszahl Z bietet sich die Registrierung von Elektronenausbeuten an /JSB82/. Das beste Signal-Untergrund-Verhältnis erhält man bei der Detektierung von Auger-Elektronen ('Auger Electron Yield', AEY) des angeregten Adsorbatniveaus.

Da der Nachweis der Auger-Elektronen mittels eines Bandpasses geschieht, können mögliche Photoemissionslinien des Substrats innerhalb des EXAFS-Bereichs durch das Analysatorfenster wandern und somit zu nicht EXAFS bedingten Modulationen des Signals führen. Dieses ist die Haupteinschränkung des AEY und gilt insbesondere für leichte Elemente, da bei diesen zwischen der Absorptionskante und der dazu korrespondierenden Auger-Elektronenergie nur einige 10 eV Unterschied sind.

Diesen Nachteil kann man bei der in allen Experimenten dieser Arbeit verwandten 'Partial Electron Yield' (PEY) Technik vermeiden. Dabei durchlaufen die Elektronen, bevor sie nachgewiesen werden, einen Hochpaß. Im Experiment wird dieser durch ein Gitter, an dem eine Retardierungsspannung $-V_R$ angelegt ist, realisiert. Die Grundidee dieser Methode ist es, möglichst viele elastische oder nahezu elastische Auger-Elektronen im Signal nachzuweisen, dabei jedoch eine Verfälschung des Signals durch Photoemissionslinien zu vermeiden.

Die Retardierungsspannung wird so gewählt, daß keine Photoemissionslinie innerhalb des EXAFS-Bereichs die Durchlaßschwelle überwinden kann, oder, daß sie bereits zum gemessenen Signaluntergrund beiträgt.

Ist $E_o$ die Bindungsenergie des untersuchten Adsorbatniveaus und $E_b$ die Bindungsenergie eines verbotenen Substratniveaus, so erhält man bei einem EXAFS-Bereich $\Delta$

$$E_o - V_R < |E_b| < E_o - V_R + \Delta .$$

Beim 'Total Electron Yield' (TEY) werden alle emittierten Elektronen unabhängig von ihrer kinetischen Energie detektiert. Das Signal enthält einen großen Anteil an langsamen Sekundär-Elektronen. Dies führt zu einem kleineren Kantensprung als beim PEY. Die Äquivalenz der drei Nachweismethoden ist in /SNK84/ gezeigt worden.

### 3.4. Normierung der Spektren

Die Elektronenausbeute muß auf den einfallenden monochromatischen Photonenfluß normalisiert werden, um den Einfluß von Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung und der Transmissionsfunktion des Monochromators auf das SEXAFS-Spektrum zu vermeiden. Dazu wird der Elektronen-Yield von der unbedeckten ($I_o$) und bedeckten Probe (I) gemessen. Im Quotienten $I/I_o$ ist die Transmissionfunktion bis auf 1 Promille oder besser, unterdrückt. Die Normalisierung mittels der Elektronenausbeute der sauberen Probe hat gegenüber einem externen Referenzdetektor den Vorteil, exakt den gleichen Streulichtanteil und die gleiche Proben-Detektor-Geometrie zu besitzten.

Eine notwendige Voraussetzung für diese Methode ist jedoch ein ruhiger, örtlich nicht variierender Synchrotonstrahl, da die Normierung mit einem Signal erfolgt, das nicht gleichzeitig gemessen wurde. Die örtliche Konstanz ist bei dem benutzten SX-700 Monochromator besonders wichtig, da er keinen Eintrittsspalt besitzt und dadurch vertikale Strahlablagen zu einer Verschiebung der Photonenenergie führen. Eine ausreichende Stabilität der Synchrotonstrahlung war während der Messungen bei BESSY in der Regel gegeben.

# 4. Strukturelle Untersuchungen der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) und Ni(110)

## 4.1. Zusammenfassung

Die lokale Adsorptionsgeometrie von (2x1)O auf Cu(110) und Ni(110) wurde mittels SEXAFS und NEXAFS untersucht. Das Ergebnis ist für beide Systeme ein Adsorptionsplatz in der langen Brücke mit nur zweizähliger Symmetrie. Dadurch war es mittels azimutalwinkelabhängiger Messungen erstmals möglich, die Bindungslängen und das Rückstreuvermögen der ersten und zweiten Nachbarschale voneinander **unabhängig** zu bestimmen, obwohl die zweiten Nachbarn nur 0.16 A bei Cu und 0.10 A bei Ni weiter entfernt sind. Die Analyse der Daten ergibt eine Adsorption des Sauerstoffs **oberhalb** der ersten Substratlage. Für Cu(110) ergibt sich aus der Bindungslänge von 1.84 A zu den ersten Nachbarn eine vertikale Höhe des Sauerstoffatoms über der [001]-Reihe von 0.3 A. Die experimentellen Ergebnisse können mit einem unrekonstruierten Substrat oder mit einer Rekonstruktion nach dem 'missing row' oder 'buckeld surface' Modell erklärt werden.

Die Bindung zu den ersten Nachbarn ist mit 1.85 A beim Ni(110) ähnlich wie beim Cu. Der kurze Abstand zur zweiten Schale ist jedoch nicht mit einem unveränderten Substrat erklärbar. Mit einem Modell, in dem die erste Lage relativ zur zweiten Lage um 10% einwärts relaxiert, und die Sauerstoffatome auf der nach dem 'saw tooth' Modell rekonstruierten Oberfläche in der $[\bar{1}10]$-Richtung um $20^{o}$ in Richtung des vorhandenen Ni-Atoms der zweiten Lage geneigt sind, erhält man eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

## 4.2. Strukturmodelle und Literaturergebnisse

Die (110)-Ebene eines fcc-Gitters unterscheidet sich in ihrer Struktur und im Chemisorptionsverhalten des Sauerstoffs zu den kompakten (100)- und (111)-Ebenen. Die saubere Oberfläche zeichnet sich durch einen ebenen Verlauf in der [001]-Richtung und eine Grabenstruktur entlang der $[\bar{1}10]$-Richtung aus (Abb. 4.1.).

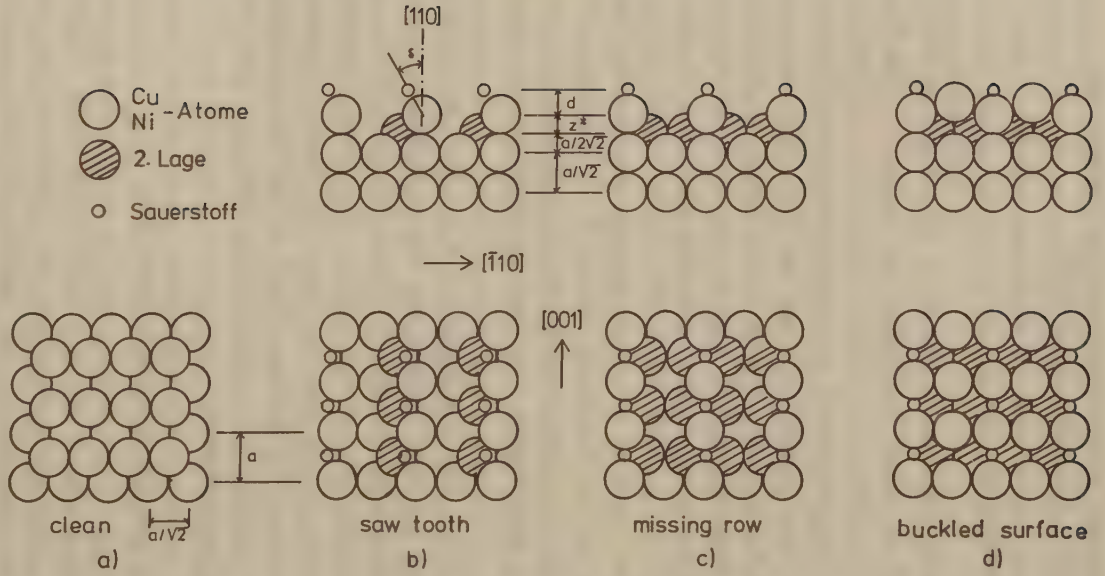



Abb. 4.1. Verschiedene Strukturmodelle der sauberen fcc-(110)-Ebene und der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) und Ni(110). Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt in jedem der Rekonstruktionsmodelle in der langen Brücke, oberhalb der ersten [001]-Reihe des Substrats. Die Rekonstruktionsmodelle unterscheiden sich strukturell in der Anzahl und Position der 2. und 3. Nachbarschale bezüglich des adsorbierten Sauerstoffs.

Die saubere Cu(110)- und Ni(110)-Oberfläche ist in der Ebene nicht relaxiert, d.h. die Oberfläche läßt sich durch die 'Bulk'-Gitterkonstante beschreiben.

In der Vertikalen dazu, der [110]-Richtung, ist der Abstand zwischen der 1. und 2. Atomlage jedoch verkürzt. 'Low Energy Electron Diffraction' (LEED) Ergebnisse und auch theoretische Arbeiten beschreiben ein oszillatives Verhalten der Lagenabstände relativ zur Fortsetzung der 'Bulk'-Struktur: Verkürzung des Abstandes für die 1. Lage, Verlängerung für die 2. und wieder Verkürzung für die 3. Lage usw.. Die Amplitude der Oszillationen nimmt zum 'Bulk' hin ab. Die Größe der Gesamtrelaxation zwischen 1. und 2. Lage $\Delta d_{1,2}$ ist für eine fcc-(110)-Ebene typisch 10% /APS85/.

Die Wirkung der Adsorption von Sauerstoff auf die vertikale Relaxation ist umstritten. De Wit et al. /WBF79/ beobachteten keine Änderung durch den Sauerstoff, während Liang et al. /LFH85/ und Smeenk et al. /STS81/ eine völlige Aufhebung der Relaxation berichteten.

Die Struktur des Sauerstoff-Substrat-Systems wird häufig durch sein LEED-Bild charakterisiert. Zugabe von Sauerstoff auf Cu(110) erzeugt zunächst eine (2x1)-Überstruktur und bei weiterem Sauerstoffangebot bildet sich eine c(6x2)-Überstruktur aus /Ert67/.

Im Gegensatz dazu wird die Sauerstoffadsorption auf Ni(110) durch die LEED-Folge (3x1), (2x1), (3x1) und (9x4) beschrieben /GRa62, MNS82/. Die Überstrukturen werden nicht nur den adsorbierten Sauerstoffatomen zugeordnet, sondern auch durch eine Sauerstoff-induzierte Rekonstruktion der Substratoberfläche erklärt. Die Art der Rekonstruktion wird zur Zeit kontrovers in der Literatur diskutiert.

Die 3 Hauptmodelle sind:

a) das 'missing row'-Modell (MR), bei dem jede 2. Reihe entlang der [001]-Richtung fehlt,

b) das Sägezahn-Modell (ST), bei dem zusätzlich zum MR-Modell eine [001]-Reihe aus der zweiten Atomlage fehlt und

c) das 'buckled surface'- (BS) oder 'shifted row'-Modell (SR), das durch eine alternierende vertikale Relaxation benachbarter [001]-Reihen charakterisiert ist (Abb. 4.1.).

In dieser Arbeit wurde die (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) und Ni(110) mittels SEXAFS und NEXAFS untersucht. Ziel war es, durch das Studium der Nahumgebung des Sauerstoffatoms Aussagen zum Adsorptionsplatz und, soweit möglich, zur Rekonstruktion des Substrats zu machen.

### 4.2.1. (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110)

'Low Energy Ion Scattering' (LEIS) Daten der (2x1) Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) von De Wit et al. /WBF79/ wurden mit einem Strukturmodell erklärt, in dem der Sauerstoff in einem langen Brückenplatz 0.6 A **unterhalb** des Mittelpunktes zwischen zwei Cu-Atomen der [001]-Reihe adsorbiert. Die Oberfläche wurde als nicht rekonstruiert angenommen. Aus der Gesamtübereinstimmung der azimutalen Winkelabhängigkeit zwischen der sauberen und der mit Sauerstoff bedeckten Probe wurde geschlossen, daß die Verschiebungen der Cu-Atome in-, und senkrecht zur Oberfläche weniger als 4% der interatomaren Abstände (2.56 A) betragen. Korrugationsmessungen mittels 'Helium Diffraction' (HD) von Lapujoulade et al. /LCL80/ wurden mit dem gleichen Modell erklärt.

Bereits die ersten LEED-Beobachtungen von Ertl /Ert67/ wiesen auf eine Rekonstruktion der Cu-Oberfläche hin, da die beobachteten Reflexe auch bei 300 eV noch intensiv waren und wegen des kleinen Rückstreuvermögens von Sauerstoff nur Reflexe bis etwa 100 eV zu erwarten wären. Eine erste Strukturanalyse der Rekonstruktion wurde erst 1981 von Bronckers et al. /BWi81/ durchgeführt. Sie erklärten ihre LEIS-Messungen mit einem MR-Modell. Eine Rekonstruktion nach dem ST-Modell wurde von den Autoren nicht diskutiert.

In einer neueren Arbeit mittels HD-Technik von Lapujoulade et al. /LCL82/ werden die LEIS-Ergebnisse bestätigt. Auf das Fehlen jeder zweiten Cu-[001]-Reihe wird unabhängig aus der Korrugationsamplitude und der Vergrößerung des Debye-Waller-Faktors nach Sauerstoffadsorption geschlossen. Das Fehlen der Cu-Reihen wird auch im ST-Modell beschrieben, welches von den Autoren jedoch nicht berücksichtigt wurde.

Niehus et al. /NCo84/ haben die (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) mittels 'Alkali Impact Collision Ion Scattering' (ALICIS) gemessen und verglichen ihre Daten mit Rechnungen für die drei Rekonstruktionsmodelle. Ein Teil der experimentellen Strukturen konnte durch das BS- und ST-Modell erklärt werden. Im Rahmen des ST-Modells ließ sich ein experimentell nachgewiesener Abschattungswinkel nur unter der Annahme einer nicht homogenen Sauerstoffbedeckung (Domänen) erklären. Ein Inselwachstum ist jedoch von Lapujoulade et al. /LCL82/ berichtet worden. Eine vollständige Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhielten Niehus et al. nur für das MR-Modell.

Das BS-Modell wird von Feidenhans'l et al. /FSt83/ favorisiert. Ihre 'High Energy Ion Scattering' (HEIS) Messungen werden am besten mit einem Modell simuliert, in dem die [001]-Reihen der Cu-Oberfläche alternativ 0.27(5) A auswärts und 0.02(3) A einwärts relaxieren. Die gesamte 2. Lage ist um 0.06(3) A nach außen verschoben.

Die 'Angular Resolved Photo Electron Spectroscopy' (ARPES) Daten von DiDio et al. /DZP84/ können nicht mit einem MR-Modell erklärt werden. Die Autoren bevorzugen zur Deutung ihrer experimentellen Ergebnisse ein Modell der nahezu unrekonstruierten Oberfläche, d.h. ein BS-Modell mit nur geringen Relaxationen. Durch 'Grazing Incidence X-ray Spectroscopy' (GIXS) Messungen von Liang et al. /LFH85/ wird ebenfalls das BS-Modell unterstützt. Obwohl die präsentierten Daten eine vollständige Analyse des Systems nicht zulassen, schließen die Autoren eine Rekonstruktion nach dem MR Modell aus.

### 4.2.2. (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Ni(110)

In LEIS-Arbeiten von Verheij et al. /VBA79/ und Van Den Berg et al. /BVA80/ wurde erstmals als Adsorptionsgeometrie der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Ni(110) ein Brückenplatz in, oder nahezu in der [001]-Reihe der 1. Lage des Substrats vorgeschlagen. Zur Erklärung der Daten mußte eine Rekonstruktion der Ni-Oberfläche angenommen werden, bei der in $[\bar{1}10]$-Richtung die Gitterkonstante der obersten Substratlage verdoppelt ist. Computersimulationen nach dem

MR-Modell erklären die wesentlichen Teile der Messungen. Da nur Ein- und Zweifach-Streuprozesse in diesen Arbeiten diskutiert werden, ist eine Unterscheidung zwischen ST- und MR-Modell nicht möglich.

'Rutherford Backscattering' (RBS) Daten von Smeenk et al. /STS81/ ergeben eine gute Übereinstimmung mit dem MR-Modell. Die Autoren finden, daß die Oberfläche nur in Inseln, die etwa 50% der Fläche ausmachen, rekonstruiert. Aus der Verschiebung der Abschattungsminima der Oberfläche nach Sauerstoffzugabe in Richtung des 'Bulk'-Winkels schließen die Autoren, daß die Relaxation der Oberfläche durch die Sauerstoffadsorption aufgehoben wird. Durch die gute Übereinstimmung der Oberflächenatompositionen mit Abweichungen von weniger als 0.1 A des 'Bulk'-Wertes, wird das BS-Modell explizit ausgeschlossen.

In Arbeiten von Schuster et al. /SVa83, SVa84, SVa85/ mittels 'Ion Channeling Induced Auger Electron Spectroscopy' wird das ST-Modell für die Ni(110)-Ebene favorisiert. Aus der lateralen Winkelabhängigkeit des O-Auger-Signals wird eine vertikale Höhe des Sauerstoffatoms von 0.25(13) A über der [001]-Reihe abgeschätzt.

Mittels 'Scanning Tunneling Microscopy' (STM) wurde von Barð et al. /BBR84/ das ST-Modell bestätigt. Weiterhin wurde eine Sättigungsbedeckung von 0.35 gefunden. Der Bereich zwischen den Domänen war nicht rekonstruiert. Ein typischer Abstand zwischen den Inseln wurde zu 60 A bestimmt.

Mittels Heliumstreuung fanden Engel et al. /ERB84/ eine Korrugationsfunktion, die durch eine Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche nach dem MR- und ST-Modell erklärt werden kann. Die theoretischen Unterschiede zwischen beiden Modellen sind nach Meinung der Autoren zu klein, um eines der Modelle auszuschließen. Die Korrugation ist in der $[\bar{1}10]$-Richtung stark ausgeprägt, während sie in [001]-Richtung nur schwach ist. Aus diesem Verhalten kann die vertikale Höhe der Sauerstoffatome zu ≈0.3 A oberhalb der ersten Ni-Lage abgeschätzt werden.

Niehus et al. /NCo85/ untersuchten das System mittels ALICIS. Sie konnten ihre Daten in Analogie zur Cu(110)-Ebene nur nach dem MR-Modell erklären. Im Gegensatz zu Smeenk et al. /STS81/ und Barð et al. /BBR84/ beschreiben sie eine vollständige Rekonstruktion der Oberfläche, d.h.

ohne unrekonstruierte Teilbereiche. Die Analyse der Daten erfolgte nach einer Theorie, in der nur Einfachstreuungen bei der Berechnung der Abschattungswinkel herangezogen wurde. Experimentell wird dies durch den ausschließlichen Nachweis von nahezu um 180° zurückgestreuten Ionen begründet. Nach Schuster /Sch86/ müssen jedoch bei der Interpretation der ALICIS-Daten an Oberflächenstrukturen wie einer Sägezahn-Rekonstruktion der Ni(110)-Ebene Mehrfachstreuungen berücksichtigt werden. Sie können Verschiebungen der Abschattungswinkel verursachen. Weiterhin ist durch den energetisch schmalbandigen Nachweis der Streuionen durch Mehrfachstreuungen eine so große Änderung der kinetischen Energie möglich, daß die Ionen nicht mehr im Detektor nachgewiesen werden und damit das Fehlen einer erwarteten experimentellen Stufe bewirken.

Mittels 'Bremsstrahlungs Isochromat Spektroskopie' (BIS) wurden von Desinger et al. /DDG85/ die unbesetzten Energiebänder der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Ni(110) untersucht. Aus der geringen Polarisationsabhängigkeit der beobachteten, nicht gefüllten Bänder schließen die Autoren auf eine Adsorptionssymmetrie von weniger als $C_{2v}$. Dies steht im Widerspruch zu einer Rekonstruktion nach dem MR-Modell, es sei denn, die Sauerstoffatome sitzen selbst auf einem Platz geringerer Symmetrie als $C_{2v}$, wie z.B. von Van Den Berg et al. /BVA80/ vorgeschlagen.

## 4.3. Experimentelle Untersuchungen an beiden Systemen und Diskussion der Ergebnisse

An der (2x1)-Überstruktur von Sauerstoff auf Cu(110) und Ni(110) wurden winkelabhängige SEXAFS-Messungen durchgeführt (/DBH84, DBH85, BDW86, DWA86/). Die Proben wurden nach der Reinigung durch $Ar^+$-Beschuß bei 600 K für 5 Minuten getempert. Die (2x1)-Überstruktur wurde bei Cu(110) durch Zugabe von 10 L Sauerstoff bei Zimmertemperatur erreicht, während beim Ni(110) 1 L Sauerstoff bei 490 K dosiert wurde. In dieser Arbeit wurde der gleiche Ni(110)-Einkristall wie von Barò et al. /BBR84/ verwandt. Ebenso wurde die Prozedur der Herstellung der (2x1)-Struktur gleich gewählt, um so, an dem identisch präparierten System, zum

Vergleich mit der STM-Arbeit /BBR84/, eine alternative Strukturuntersuchung mittels SEXAFS durchführen zu können.

Es wurden scharfe LEED-Reflexe sowohl an den sauberen, als auch an den mit Sauerstoff bedeckten Kupfer-, und Nickelproben beobachtet. Die SEXAFS-Daten wurden nach der 'Partial Electron Yield' (PEY) Technik mittels eines 4-Gitter-Detektors /Pus86/ aufgenommen. Dabei werden nur Elektronen oberhalb einer bestimmten kinetischen Energie, entsprechend der Retardierungsspannung von 400 V für Cu bzw. 350 V für Ni, registriert. Der Manipulator an dem die Probe befestigt war, erlaubte eine Variation des Polarwinkels $\theta$ in situ. Zur Bestimmung der azimutalen Winkelabhängigkeit mußte die Probe nach Drehung um $\phi=90^{o}$ außerhalb des Vakuums, mechanisch neu befestigt werden. Die Messungen am Cu(110)-Kristall erfolgten mit dem mechanisch hergestellten 600 Linien/mm Gitter des SX-700 Monochromators /Pet82, Pet84/ bei Ringströmen von 100-200 mA. Die etwa 1 1/2 Jahre später aufgenommenen Ni(110) Daten sind mit dem holographisch hergestellten 1200 Linien/mm Gitter bei 300-500 mA durchgeführt worden. Die erhebliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch die Weiterentwicklung des Monochromators und von BESSY wird durch einen Vergleich der Spektren in Abb. 4.2. und Abb. 4.6. deutlich.

### 4.3.1. SEXAFS-Messungen an (2x1)O auf Cu(110)

In Abb. 4.2. sind die PEY Spektren von (2x1)O auf Cu(110) für drei verschiedene Orientierungen des elektrischen Feldvektors $\vec{E}$, relativ zur Oberflächennormalen $\vec{n}$, und für den Standard $Cu_2O$ dargestellt. Das Kantensprungverhältnis $J_R$, bezogen auf die Zählrate vor der Absorptionskante beträgt je nach Proben-Detektor-Anordnung 2.5% bis 6%. Es ist ein Maß für das Verhältnis zwischen O-1s-induzierter Elektronenausbeute und dem Untergrund durch angeregte Substrat- oder Adsorbatniveaus niedrigerer Bindungsenergie und ist für Cu und Ni etwa gleich groß.

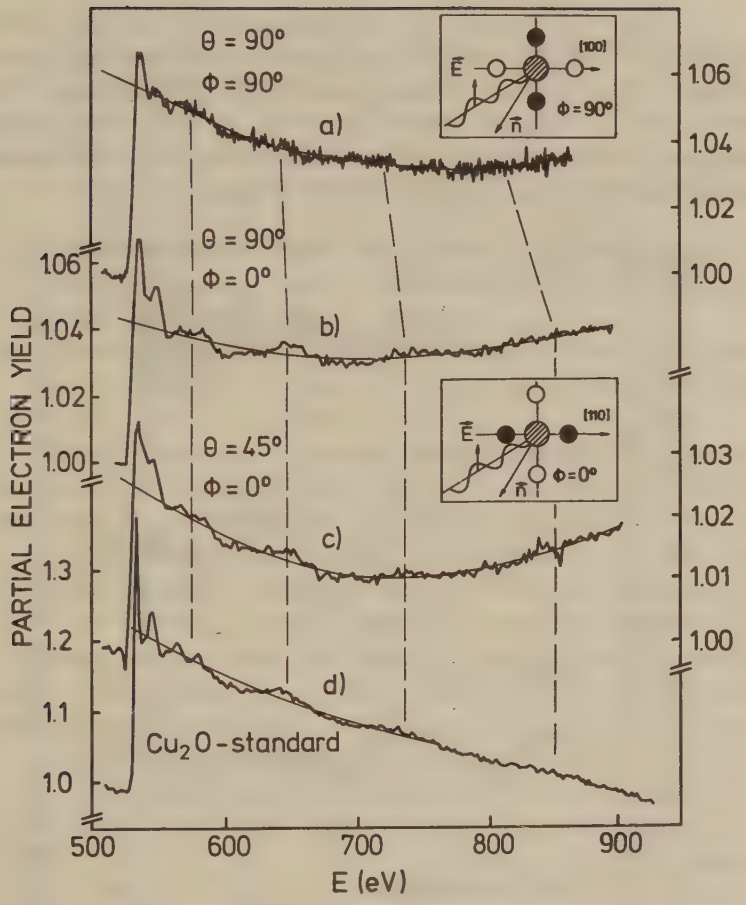



Abb. 4.2. PEY oberhalb der O-1s-Kante von (2x1)O auf Cu(110) als Funktion der einfallenden Photonenenergie für verschiedene Kristallorientierungen. Die gestrichelten Linien verbinden die Maxima der Spektren. Die kürzere Oszillationsfrequenz des Spektrums a) zeigt direkt die größere Bindungslänge im Vergleich zu b), c) und $Cu_2O$ in d). In dem Nebenbild ist schematisch die Orientierung der 1. (offene Kreise) und der 2. Lage (volle Kreise) bezüglich des $\vec{E}$-Vektors dargestellt.

In Abb. 4.3. werden die gleichen Spektren normiert auf den Kantensprung J und nach Abzug von geeigneten Spline-Funktionen gezeigt. Spektrum a) ist mit dem $\vec{E}$-Vektor parallel zur [$\bar{1}$10]-Richtung ($\theta$=90°, $\phi$=90°), b) mit $\vec{E}\parallel$[001] ($\theta$=90°, $\phi$=0°) und c) für $\theta$=45° und $\phi$=0° aufgenommen worden. Das Spektrum des Standards $Cu_2O$ mit der bekannten Bindungslänge von 1.841A /Pie58/ ist in d) dargestellt.

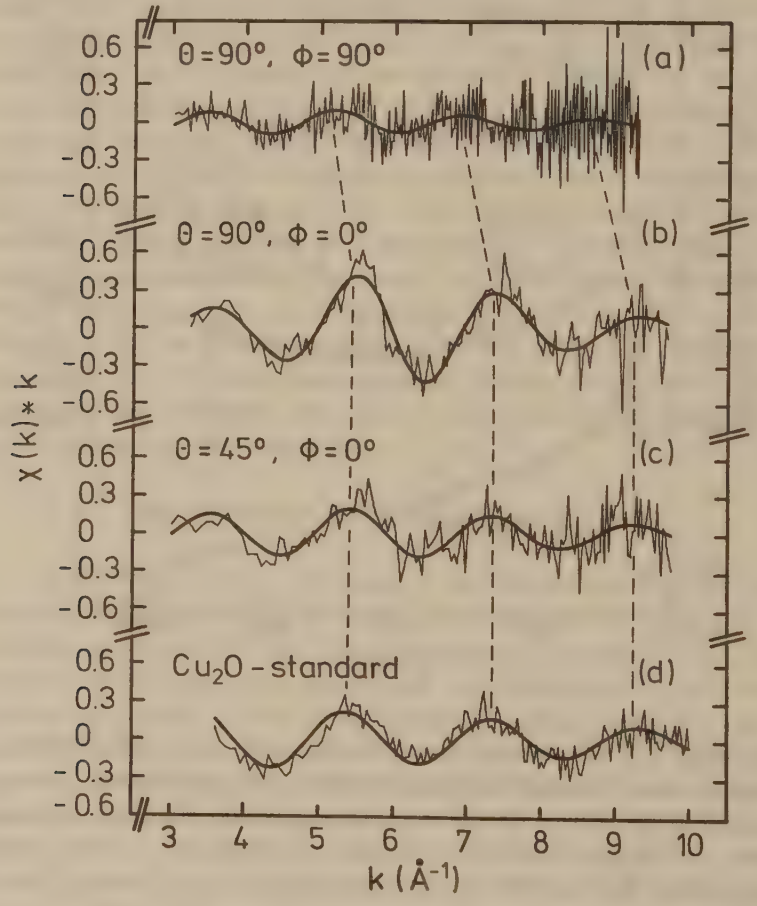



Abb. 4.3. Absorptionspektren von Abb. 4.2. nach Abzug einer geeigneten Spline-Funktion. Die durchgezogene Linie in den Spektren ist ein direkter Fit der Daten (siehe Anhang B).

Durch einen direkten Vergleich der unbehandelten Daten können bereits folgende Aussagen über die Struktur gemacht werden:

1) Die Oszillationsfrequenz für b) und d) sind gleich und somit stimmt - unter Voraussetzung der Phasenübertragbarkeit - die O-Cu-Bindungslänge der ersten Nachbarschale des auf Cu(110) chemisorbierten Sauerstoffs mit der des Standards $Cu_2O$ überein.
2) Die SEXAFS-Spektren zeigen eine azimutale Winkelabhängigkeit. Die Adsorptionsgeometrie ist also von zweizähliger oder niedrigerer Symmetrie (siehe auch /Stö85/).
3) Spektrum a) hat eine kürzere Oszillationsperiode und somit einen größeren O-Cu-Abstand als im Falle b). Zusätzlich ist die EXAFS-Amplitude von b) etwa 4 mal größer als von a).

Die Fourier-Transformierten der SEXAFS-Spektren für senkrechten Photoneneinfall und Azimutalwinkel von $\phi=90^o$ und $\phi=0^o$ sind in Abb. 4.4. dargestellt. Sie sind jeweils durch eine Rückstreuschale dominiert.

Eine detaillierte Analyse der Daten mit der experimentell ermittelten Phasenverschiebung $\phi_s(k)=6.17-0.46\cdot k\cdot A$ vom $Cu_2O$ /Stö85/ liefert die in Tabelle 4.1. zusammengestellten Werte. Die resultierenden Bindungslängen können gut mit einem Adsorptionsplatz des Sauerstoffs in der langen Brücke 0.3(1) A **oberhalb** der [001]-Reihe erklärt werden (siehe Abb. 4.5.).

| | | | Experiment | | Theorie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Orientierung | θ | ϕ | R[A] | Amplituden | Amplituden | Koordination N* 1. Schale | 2.Schale |
| [$\bar{1}$10] | 90° | 90° | 2.00(5) | 0.22(9) | 0.31 | 0 | 2.2 |
| [001] | 90° | 0° | 1.84(2) | 1 | 1 | 5.8 | 0 |
| [001] | 45° | 0° | 1.85(3) | 0.62(19) | 0.79 | 3.0 | 1.8 |
| $Cu_2O$ | - | - | 1.841 | 0.61(25) | 0.69 | 4 | - |

Tab. 4.1. Zusammenfassung der SEXAFS-Meßergebnisse für (2x1)O auf Cu(110). Die Amplituden sind normiert auf die Werte für $\theta=90^o$, $\phi=0^o$.

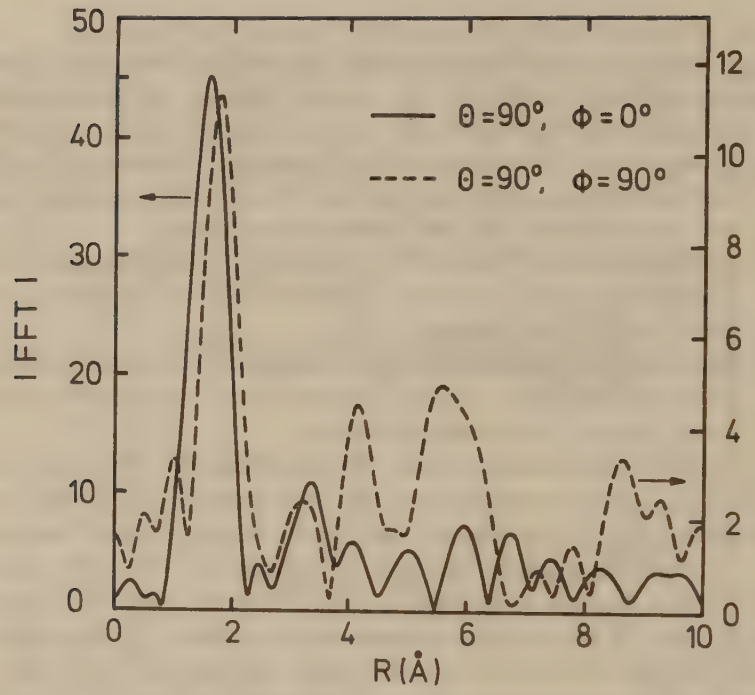



Abb. 4.4. Fourier-Transformation der PEY-Spektren a) und b) in Abb. 4.3. Der Unterschied von 0.16 A in den Abständen der Rückstreuschalen ist deutlich zu sehen. Eine Auflösung der Bindungslängen ist nur durch eine Bestimmung der azimutalen Winkelabhängigkeit des Systems möglich.

Wegen der niedrigen Adsorptionsgeometrie konnten in dieser Arbeit erstmalig azimutalwinkelabhängige SEXAFS-Messungen durchgeführt werden. Damit war es möglich, die Bindungslängen zu den ersten und zweiten Nachbarn voneinander **unabhängig** zu bestimmen, obwohl der Unterschied in der Bindungslänge nur 0.16 A beträgt (bei Ni(110) ist der Unterschied sogar nur 0.1 A).

Zeigt der $\vec{E}$-Vektor in Richtung [$\bar{1}$10], so trägt nur die 2. Rückstreuschale zum SEXAFS-Signal bei (Spektrum a) in Abb. 4.2.). Für $\vec{E}\parallel$[001] beobachtet man nur die 1. Schale (Spektrum b) in Abb. 4.2.).

Eine Auflösung der beiden Schalen wäre ohne die Abhängigkeit der EXAFS- Amplitude vom Azimut nicht möglich, da durch den auf etwa 10 $A^{-1}$ eingeschränkten EXAFS-Bereich die Breite der Fourier-Transformierten eine Unterscheidung der Schalen erst ab etwa 0.3A ermöglicht (siehe /Stö85/). Das Auflösungsvermögen wird dadurch begrenzt, daß die Schwebung, die sich als Folge der Rückstreuung zweier Schalen ergibt, im experimentell zugänglichen k-Bereich beobachtbar sein muß. Unterscheiden sich die Abstände der Schalen um $\Delta R$, so liegt das erste Minimum der Schwebung bei $k=\pi/2\Delta R$.

Für $\Delta R=0.16$ A ergibt sich ein Wert von $k=10\ A^{-1}$.

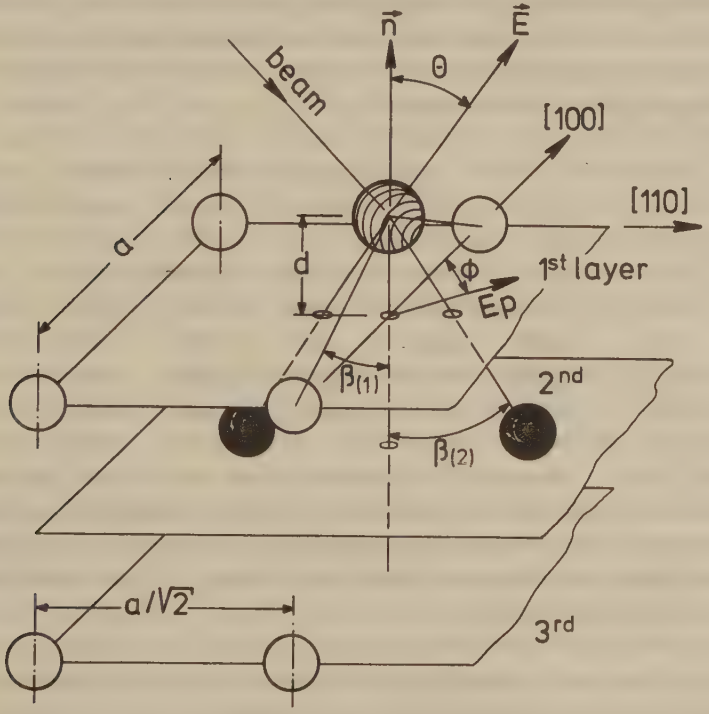



Abb. 4.5. Adsorptionsgeometrie von (2x1)O auf Cu(110). Die drittnächsten Nachbarn bezüglich des Sauerstoffatoms (straffierte Kugel) fehlen bei einer Rekonstruktion der Oberfläche nach dem ST- oder MR-Modell.

Bei einem Polarwinkel von 45° tragen die erste und die zweite Nachbarschale zum SEXAFS-Signal bei. Da beide Schalen nicht getrennt werden können, mißt man den amplitudengewichteten Mittelwert der Bindungslängen:

$$R(\theta,\phi) = \frac{\sum_i N_i^*(\theta,\phi)/R_i}{\sum_i N_i^*(\theta,\phi)/R_i^2} . \qquad (11)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Amplitudenfunktionen der beiden Nachbarschalen bis auf $N_i^*$ nicht unterscheiden.

Ein Vergleich der experimentellen Bindungslängen der 1. und 2. Schale mit 'Bulk'-Werten ohne und mit vertikaler Relaxation ist in folgender Tabelle dargestellt:

| | | | $\|\Delta d_{1,2}=-5\%\|$ | BS nach /FSt83/ | |
|---|---|---|---|---|---|
| d[A] | $R_1$[A] | $R_2$[A] | $R_2$[A] | $R_2\downarrow$[A] | $R_2\uparrow$[A] |
| 0.2 | 1.819 | 1.954 | 1.906 | 1.894 | 2.117 |
| 0.25 | 1.825 | 1.992 | 1.944 | 1.931 | 2.157 |
| **0.3** | **1.832** | **2.031** | 1.981 | 1.969 | 2.198 |
| **0.35** | **1.841** | 2.070 | **2.020** | **2.008** | 2.239 |
| 0.4 | 1.851 | 2.109 | 2.059 | 2.046 | 2.280 |

Tab. 4.2. Berechnete O-Cu-Bindungslängen als Funktion der vertikalen Höhe d für eine unveränderte, 5% einwärts relaxierte und nach dem BS-Modell rekonstruierte Oberfläche. Die Pfeile bei den Bindungslängen der zweiten Nachbarschale geben die Richtung, der nach dem BS-Modell relaxierten [001]-Reihen an.

Für eine vertikale Höhe d von 0.3 A erhält man die beste Gesamtübereinstimmung mit den 'Bulk' Werten. Wie man der Tabelle 4.2. entnehmen kann, ist die Einführung einer Relaxation $\Delta d_{1,2}$ zwischen erster und zweiter Lage nicht notwendig; die Meßergebnisse sind jedoch mit einem $\Delta d_{1,2}$ von z.B. -5% verträglich.

Der mittels reiner Abstandsbestimmungen ermittelte Adsorptionsplatz des Sauerstoffatoms wird durch die beobachteten Amplitudenverhältnisse unterstützt.

Die effektive Koordinationszahl $N^*$ kann man für einen Brückenplatz schreiben als

$$N^*(\theta,\beta,\phi) = 6 \left[ \cos^2\theta \cos^2\beta + \sin^2\theta \sin^2\beta \cos^2\phi \right]. \qquad (12)$$

Darin sind $\theta$ der Polarwinkel zwischen dem $\vec{E}$-Vektor und der Flächennormalen $\vec{n}$, $\phi$ der Azimut ($\phi=0^0$ für $\vec{E}$ parallel zur Brücke) und $\beta$ der Winkel zwischen $\vec{n}$ und der Absorber-Rückstreuer-Verbindungsachse.

Die Analyse der Amplitudenverhältnisse zwischen erster und zweiter Rückstreuschale erfordert die Berücksichtigung mehrerer Faktoren. Da die Abstände der Schalen unterschiedlich sind, gibt es eine Verringerung der Amplitude durch das $1/R^2$-Glied in Gleichung (5). Dies macht mit 17% den größten Anteil der Dämpfung in der Amplitude aus. Der zweitgrößte Teil (7%) ist durch den Term $e^{-2R/\lambda}$ bedingt. In den Rechnungen wird die mittlere freie Weglänge $\lambda$ als konstant angenommen. Sie ist jedoch eine Funktion von $\vec{k}$ und an der Oberfläche anisotrop. Der Einfluß der Anisotropie auf die SEXAFS-Amplitude ist bisher nicht untersucht.

Koppelt man $\lambda$ an die Elektronendichte des Festkörpers, so ergibt sich für die Rückstreuung durch Atome der zweiten Lage - relativ zur Oberflächenschicht - eine stärkere Dämpfung als man für ein konstantes $\lambda$ erwartet.

Im 'Jellium'-Modell ist die Elektronendichte im Festkörper konstant und fällt an der Oberfläche exponentiell ab. In einer Entfernung von 1 A erhält man nach Lang et al. /Lan69, LKo70/ nur noch 1% der Elektronendichte des Volumens. Da die vertikale Höhe des adsorbierten Sauerstoffs bis zu einigen zehntel Angström oberhalb der Oberfläche beträgt, ist ein Einfluß auf die SEXAFS-Amplitude zu erwarten. Eine quantitative Beschreibung ist mit diesem einfachen Modell nicht möglich, da die örtliche Lage, wo der Abfall der Elektronendichte einsetzt, nicht eindeutig ist. Er muß nicht notwendigerweise mit der Position der Oberflächenatomrümpfe zusammenfallen.

Die dritte Größe, die Einfluß auf die Amplitude hat, ist der Debye-Waller-Faktor $e^{-\sigma^2 k^2}$. Er bewirkt nach Puschmann /Pus86/ für O/Cu(110) bei 5 $A^{-1}$ eine Dämpfung um 4%. Experimentell läßt er sich durch Messung bei tiefen Temperaturen noch weiter verringern, während die anderen Größen im Experiment nicht variiert werden können.

Die Berechnung der Amplitudenverhältnisse erfolgt nach Gleichung (5) und (12), wobei der Debye-Waller-Faktor und F(k) als konstant angenommen werden. Für die mittlere freie Weglänge λ wurde ein Wert von 5 A gewählt, entsprechend der "universellen Kurve" der Austrittstiefe von Elektronen zwischen 50 eV und 400 eV kinetischer Energie /REr79/.

Die sich unter Berücksichtigung der Bindungslängen ergebenden Koordinationszahlen sind in Tab. 4.1. auf Seite 27 eingetragen.

Die mittlere, effektive Koordinationszahl für nicht aufgelöste Rückstreuschalen i ergibt sich zu

$$N^*(\theta,\phi) = \sum_i \left( R(\theta,\phi)/R_i \right)^2 N_i^*(\theta,\phi) \; . \qquad (13)$$

Das in Tab. 4.1. eingetragene Amplitudenverhältnis für θ=45° ist nach Gleichung (13) berechnet.

Die Art der Sauerstoff-induzierten Rekonstruktion der Cu(110)-Oberfläche kann nur teilweise durch das Experiment beantwortet werden. Die SEXAFS-Daten dieser Arbeit sind verträglich mit einer völlig unrekonstruierten Oberfläche und mit einer Rekonstruktion nach dem BS- oder MR-Modell.

Eine Unterscheidung zwischen dem BS- und dem MR-Modell ist nicht möglich. Der strukturelle Unterschied liegt in der Existenz oder Nichtexistenz der 3. Nachbarschale bezüglich des adsorbierten Sauerstoffatoms. Diese konnte im Experiment jedoch unter den derzeitigen Bedingungen (Signal-Rausch-Verhältnis) nicht nachgewiesen werden.

Die SEXAFS-Ergebnisse können in dem von Feidenhans'l vorgeschlagenen BS-Modell, wie der Spalte 5 und 6 von Tabelle 4.2. auf Seite 30 zu entnehmen ist, nur mit einem Adsorptionsplatz der Sauerstoffatome auf den einwärts verschobenen [001]-Reihen erklärt werden.

Die effektive Koordinationszahl für die zweite Nachbarschale ist für das MR-Modell doppelt so groß, wie für das ST-Modell. Die experimentelle Amplitude, normiert auf den Wert für $\theta=90^{o}$ und $\phi=0^{o}$, wurde in dieser Arbeit zu 0.22 bestimmt. Damit liegt sie zwischen den theoretischen Werten von 0.31 für das 'missing row'-, und 0.155 für das 'saw tooth'-Modell. Nachmessungen von Puschmann /Pus86/ ergeben einen Wert von 0.4. Dieses Ergebnis, und die Verträglichkeit der gemessenen Bindungslängen mit einem ungestörten Substrat, lassen eine Rekonstruktion nach dem ST-Modell eher unwahrscheinlich erscheinen.

Neue SEXAFS-Messungen von Bader et al. /BHP85/ an (2x1)O auf Cu(110), die bei einer Probentemperatur von 100 K und dem elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ parallel zur [$\bar{1}$10]-Richtung durchgeführt wurden, zeigen in der Fourier-Transformierten eine weitere Rückstreuschale bei etwa 4 A. Die Position stimmt mit den 'Bulk'-Werten für die viertnächsten Cu-Nachbarn überein. Die drittnächste Nachbarschale wird im Experiment nicht beobachtet, obwohl sie theoretisch eine größere Rückstreuamplitude besitzt. Diese neuen SEXAFS-Daten schließen eine Rekonstruktion nach dem BS-Modell aus.

### 4.3.2. SEXAFS-Messungen an (2x1)O auf Ni(110)

Die Untersuchung der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Ni(110) erfolgte in der gleichen Weise, wie für die Kupferebene. In Abb. 4.6. sind die unbehandelten SEXAFS-Spektren als Funktion der Probenorientierung und in Abb. 4.7. nach Abzug der Spline-Funktion dargestellt.

Es wird auch hierbei eine azimutale Winkelabhängigkeit beobachtet und die Bindungslänge in [$\bar{1}$10]-Richtung ist größer als in [001]-Richtung. Die gemessenen O-Ni-Abstände und die EXAFS-Amplituden sind nur mit einem Adsorptionsplatz in der langen Brücke erklärbar. Die Analyse der Daten mittels Fourier-Transformation ist in Abb. 4.8. gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tab. 4.3. zusammengefaßt (siehe Wenzel /Wen86/ und Baberschke et al. /BDW86/).

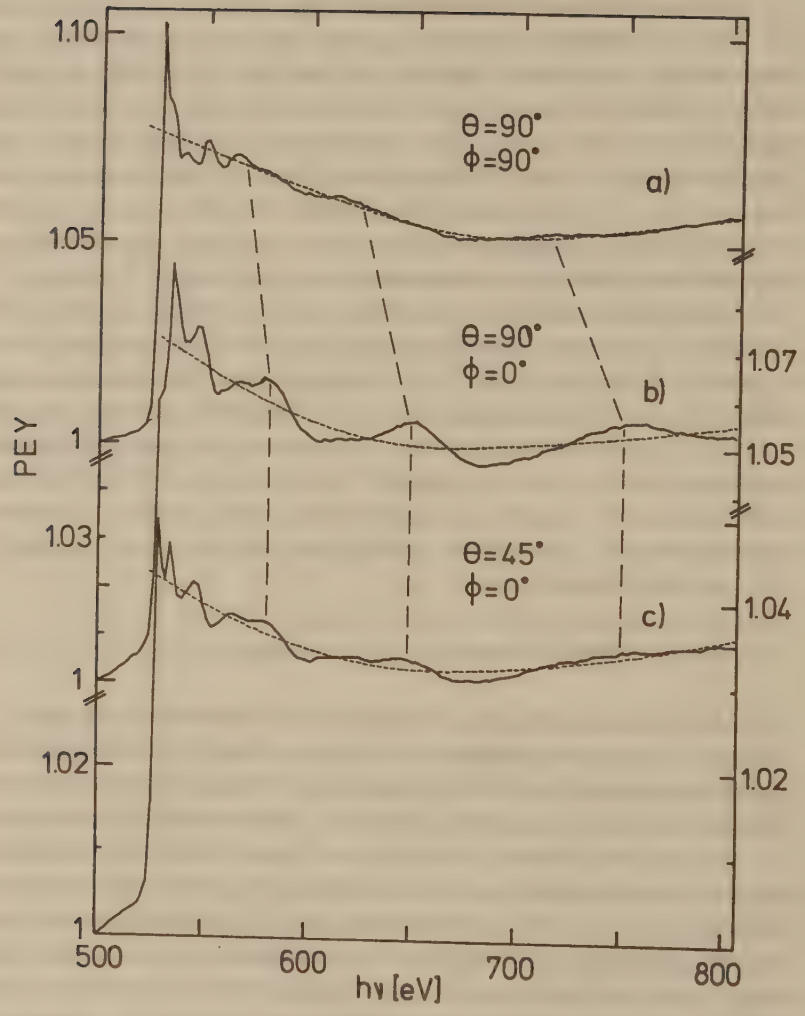



Abb. 4.6. Polar- und azimutalwinkelabhängige Spektren von (2x1)O auf Ni(110). Die Darstellung der Daten ist analog zu Abb. 4.2. auf Seite 25 gewählt.

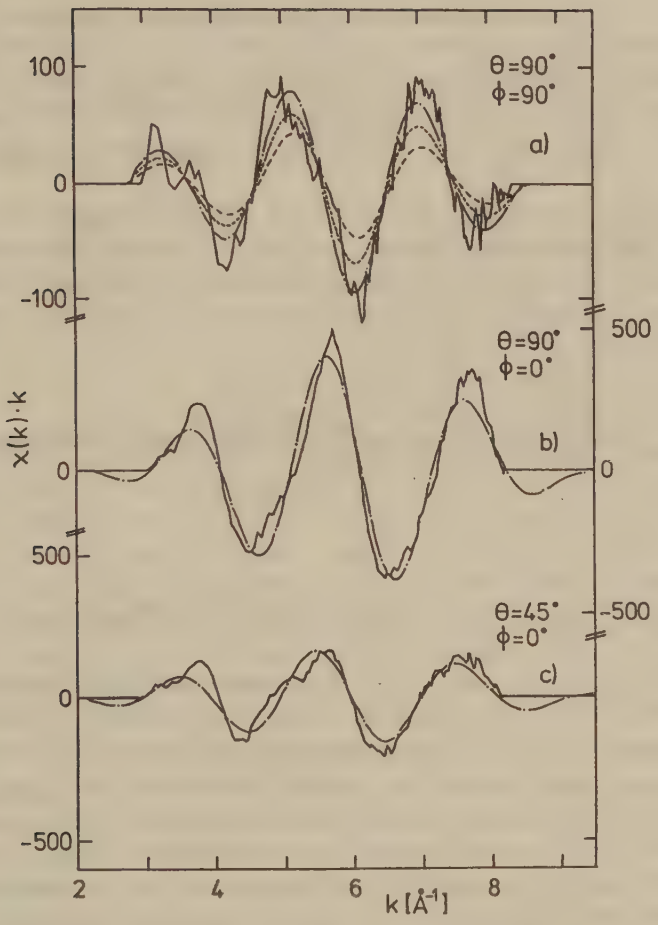



Abb. 4.7. Spektren von Abb. 4.6. nach Abzug einer geeigneten Spline-Funktion. Die im Spektrum b) und c) eingetragenen Funktionen sind gefilterte Fourier-Rücktransformationen. Im Spektrum a) sind für verschiedene Adsorptionsmodelle (siehe Text und Tab. 4.3.) Simulationen unter Berücksichtigung der theoretischen Amplitudenverhältnisse eingetragen.

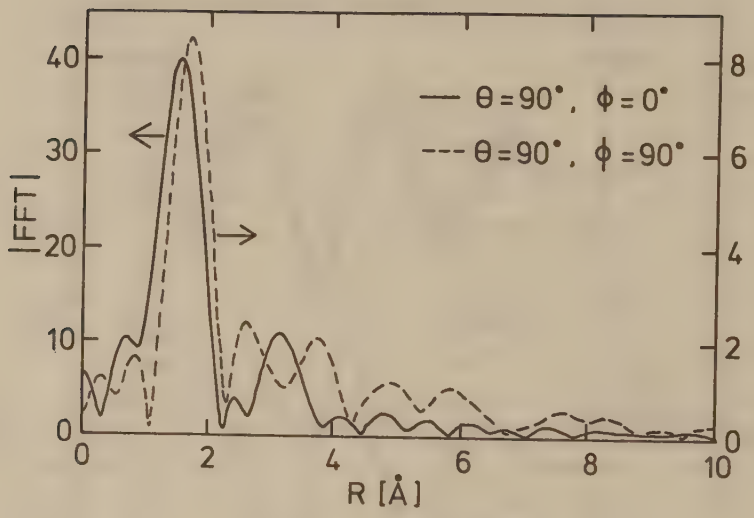



Abb. 4.8. Fourier-Transformation der Daten in Abb. 4.7. a) und b).

| Orientierung | θ | R[Å] | experim. Amplitude | berechnete Amplitudenverhältnisse a) δ=0° Relax: 23% ST | a) δ=0° Relax: 23% MR | b) δ=20° Relax: 10% ST | b) δ=20° Relax: 10% MR | c) δ=33° Relax: 0% ST | c) δ=33° Relax: 0% MR |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1̄10] | 90° | 1.96(8) | 0.19(9) | 0.19 | 0.38 | 0.16 | 0.30 | 0.14 | 0.27 |
| [001] | 90° | 1.85(3) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| [001] | 45° | 1.87(8) | 0.48(10) | 0.69 | 0.83 | 0.72 | 0.82 | 0.73 | 0.81 |
| [001] | 20° | 1.88(10) | 0.37(15) | 0.47 | 0.71 | 0.51 | 0.68 | 0.52 | 0.67 |

Tab. 4.3. Zusammenfassung der experimentellen SEXAFS-Ergebnisse von (2x1)O auf Ni(110) und Vergleich der Amlitudenverhältnisse mit den effektiven Koordinationszahlen für verschiedene Adsorptionsgeometrien bzw. Rekonstruktionsmodelle (siehe Text).

Die gemessene Bindungslänge zu den ersten Nachbarn ist mit 1.84 A für Cu und 1.85 A für Ni nahezu gleich. Da aber die Gitterkonstante a von Ni nur 3.524 A beträgt (Cu: a=3.615 A) und der Abstand zur 2. Nachbarschale zusätzlich geringer als bei Cu(110) ist, kann die Adsorptionsgeometrie nicht völlig identisch sein.

In der folgenden Tabelle 4.4. sind drei bezüglich der Bindungslängen mögliche Lösungen der lokalen Struktur dargestellt. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Abstände mit der 'Bulk'-Struktur in Spalte 2 und 3 zeigt, daß kein Paar $R_1$ und $R_2$ die Daten erklären kann.

| | | | a) $\delta=0^o$ $\Delta d_{1,2}=23\%$ | b) $\delta = 20^o$ $\Delta d_{1,2} = 10\%$ | | c) $\delta = 33^o$ $\Delta d_{1,2} = 0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| d[A] | $R_1$[A] | $R_2$[A] | $R_2$[A] | $R_{2a}$[A] | $R_{2b}$[A] | $R_{2a}$[A] | $R_{2b}$[A] |
| 0.25 | 1.789 | 1.956 | 1.744 | 1.793 | 1.909 | 1.839 | 2.016 |
| 0.35 | 1.805 | 2.033 | 1.815 | 1.845 | 2.001 | 1.875 | 2.115 |
| 0.45 | 1.827 | 2.113 | 1.889 | 1.900 | 2.093 | 1.916 | 2.213 |
| **0.55** | **1.854** | 2.195 | **1.965** | **1.958** | 2.186 | **1.961** | 2.312 |
| 0.65 | 1.887 | 2.277 | 2.043 | 2.020 | 2.279 | 2.009 | 2.411 |
| 0.75 | 1.904 | 2.361 | 2.123 | 2.085 | 2.373 | 2.062 | 2.509 |

Tab. 4.4. Berechnete Bindungslängen des Sauerstoffs zur 1. und 2. Nachbarschale des Ni(110)-Kristalls für verschiedene Adsorptionsgeometrien als Funktion der Höhe des Sauerstoffatoms oberhalb der 1. Ni-Lage.

Im Modell a) ist die gesamte Längendifferenz in $R_2$ durch eine vertikale Relaxation von 23% kompensiert, in c) ausschließlich durch eine Kippung des Sauerstoffatoms in $[\bar{1}10]$-Richtung um den Winkel $\delta$ bei konstantem $R_1$.

Im Falle b) wurde eine Mischform gewählt.

Bei Modell b) und c) sind durch den Kippwinkel $\delta$ die beiden Atome der 2. Schale nicht mehr ununterscheidbar und werden daher mit 2a und 2b bezeichnet.

Die Verkippung erfolgt in Richtung des Atoms 2a. Durch das Herauswandern der Sauerstoffatome aus der symmetrischen Brückenposition beträgt die Adsorptionsymmetrie in Übereinstimmung mit Desinger et al. /DDG85/ bereits weniger als $C_{2v}$. Die Symmetrieerniedrigung muß also nicht erst durch den Einfluß der zweiten Cu-Lage erfolgen.

Das 'missing row'-, und das 'saw tooth'-Modell unterscheiden sich in der Anzahl der Atome in der 2. Rückstreuschale. Im ST-Modell gibt es nur einen zweiten Nachbarn, während im MR-Modell zwei existieren. Im beobachteten SEXAFS-Signal müßten, falls Ni(110) nach dem MR-Modell rekonstruiert im Falle c) zwei aufgelöste Maxima in der Fourier-Transformation beobachtet werden. Dies wird im Experiment nicht nachgewiesen.

Im Fall b) würde der Mittelwert der Bindungslängen gemessen werden, da durch den auf 300 eV beschränkten SEXAFS-Bereich Unterschiede von 0.2 A nicht aufgelöst werden können.

Beide Konflikte treten bei einer Rekonstruktion nach dem ST-Modell nicht auf, da es die in der Tabelle mit $R_{2b}$ bezeichneten Nachbarn nicht gibt.

Die für das MR- und ST-Modell unterschiedliche Anzahl an Ni-Atomen in der 2. Schale wirkt sich auch auf die effektiven Koordinationszahlen $N^*$ aus. Für E$\|[\bar{1}10]$ ist $N^*$ für das ST-Modell halb so groß wie für das MR-Modell.

Im rechten Teil von Tabelle 4.3. sind für die drei betrachteten Strukturmodelle die nach Gleichung (5) und (12) berechneten Verhältnisse der effektiven Koordinationszahlen eingetragen. Ein Vergleich mit den experimentellen Amplitudenverhältnissen (Spalte 4) zeigt eine Favorisierung des ST-Modells. Die für Modell c) berechnete Amplitude kann die Daten in der $[\bar{1}10]$-Richtung nicht erklären.

Alle Modelle liefern für $\theta=45^o$ und $\theta=20^o$ eine ungenügende Beschreibung der gemessenen Amplituden. Bei diesen Probenorientierungen erhält man Rückstreubeiträge aus der 1. und 2. Nachbarschale, die nicht getrennt werden können. Dies kann, zusammen mit der möglichen Anisotropie der Dämpfung , zu kleineren experimentellen Werten führen, als nach den effektiven Koordinationszahlen zu erwarten ist.

### 4.3.3. Diskussion der Ergebnisse beider Systeme

In einer semiempirischen Theorie kann nach Pauling /Pau68/ und Mitchel /Mit80, Mit85/ die Bindungslänge von Einfachbindungen D(1) berechnet werden nach

$$D(1) = r_x + r_m - c|x_x - x_m| \quad . \qquad (14)$$

Die physikalische Idee dieser Formel ist es, die Bindungslänge durch die Summe der kovalenten Radien des Nichtmetalls $r_x$ und des Metalls $r_m$ zu beschreiben, die sich bei einer rein kovalenten Bindung ergeben würde.

Der dritte Term berücksichtigt die Partialladung des ionischen Anteils der Bindung durch die Elektronegativitätsdifferenz $|x_x - x_m|$, die, multipliziert mit der Konstanten c, die relative Änderung der Radien beschreibt. Für Verbindungen mit Elementen der ersten Periode hat c den Wert 0.08 A /Pau68/.

Sind mehrere Atome an der Bindung beteiligt, so wird die Aufteilung der Bindung in der Bindungsgradzahl p=v/n berücksichtigt, wobei v die Valenz des Nichtmetalls ist (für Sauerstoff ist v=2) und n seine Koordination mit Metallatomen beschreibt. Die resultierende Bindungslänge ergibt sich mit der Konstanten b=0.8 A /Pau68/ zu

$$D(p) = D(1) - b \log_{10}(p) \quad . \qquad (15)$$

Für die O-Cu- bzw. O-Ni-Bindungslängen erhält man mit $r_x$=0.74, $r_m$=1.173 bzw. 1.174, $x_x$=3.5 und $x_m$=1.9 bzw. 1.8 folgende Tabelle:

| n | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Cu: D(p)[A] | 1.79 | 1.84 | 1.89 | 1.93 | 1.97 |
| Ni: D(p)[A] | 1.76 | 1.82 | 1.86 | 1.90 | 1.94 |

Tab. 4.5. Berechnete Bindungslänge als Funktion der Koordination n

Mit Hilfe dieser Tabelle kann die Frage, ob der Sauerstoff nur an die ersten oder auch an die zweiten Nachbarn gebunden ist, diskutiert werden. Eine gleichmäßige Bindung an beide Schalen (n=4) sagt einen erheblich zu langen Sauerstoff-Substrat-Abstand voraus.

Die Bindung im Falle des Cu wird am besten mit einer Koordination von 2.5 erklärt. Dies stimmt mit ARUPS-Messungen von DiDio et al. /DZP84/ überein, in denen eine stark entlang der [001]-Richtung gerichtete Bindung gefunden wurde. Die Bindung zu den zweiten Nachbarn macht in diesem Modell nur 25% aus.

Für O/Ni erhält man eine nahezu dreifache Koordination, die am besten in dem oben beschriebenen Modell b) erklärt wird. Durch die Verkippung des Sauerstoffatoms und die Relaxation wird die Bindungslänge zu den zweiten Nachbarn um 0.24 A verkürzt und somit eine höhere Koordination ermöglicht.

Die rekonstruierte Oberfläche wird für die Interpretation der SEXAFS-Daten als statisch und die Rekonstruktion als abgeschlossen betrachtet. Ihre Entwicklung ist jedoch auch wichtig für die resultierende Struktur. Die Rekonstruktion nach dem ST-Modell erfordert eine Verschiebung einer [001]-Reihe aus der 1. Lage der sauberen Oberfläche nach auswärts auf die natürliche Fortsetzungsposition der (110)-Ebene. Der Massentransport bei diesem Modell ist klein. Es muß nur eine Distanz von 2.5 A überwunden werden, während beim MR-Modell makroskopische Verschiebungen notwendig sind.

In dem am häufigsten zitierten Entstehungsbild der MR-Rekonstruktion /ERB84/ findet zunächst eine Adsorption des Sauerstoffs auf der unrekonstruierten Oberfläche statt. Frei bewegliche Substratatome, die auf der Oberfläche diffundieren, werden von dem adsorbierten Sauerstoff eingefangen und bleiben so oberhalb der ursprünglichen Oberfläche lokalisiert. Deshalb sprechen manche Autoren auch von einer 'added row'-Rekonstruktion und nicht von einer 'missing row'-, die eher den statischen Anteil beschreibt.

Das Fehlen einer [001]-Reihe, die die drittnächsten Nachbarn bezüglich des Adsorbats bildet, ist somit nicht Produkt einer langreichweitigen Wechselwirkung (WW) im Substrat, sondern durch die lokale Bindung eines Sauerstoffatoms zum Metallatom bedingt. Die Dimension der Überstruktur wird in diesem Modell durch die abstoßende Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung bestimmt. Der Adsorptionsplatz auf der unrekonstruierten Oberfläche ist dabei nicht notwendigerweise der gleiche, wie nach der Rekonstruktion.

Das ST-Modell war 1982 von Bonzel et al. /BFe82/ zur Erklärung der thermisch induzierten (1x2)-Rekonstruktion der sauberen Pt(110)-Oberfläche entwickelt worden. Es sollte die Geschwindigkeit der Umordnung der Oberflächenstruktur erklären, da die Diffusion bei diesem System nur langsam erfolgt. Im Falle von Cu und Ni ist die Oberflächendiffusion jedoch so hoch, daß sie keine Einschränkung der Rekonstruktionsmodelle bewirkt /ERB84/.

In einem einfachen Modell wird die Bindung des Sauerstoffs an Kupfer oder Nickel durch die O-2p- und Cu-3d- bzw. Ni-3d-Elektronen beschrieben /Wan82/. Die Niveaus des Systems werden im Molekülorbitalschema durch bindende $\sigma$-, $\pi$- und antibindende $\sigma^*$-, $\pi^*$-Orbitale charakterisiert. Im Unterschied zum Ni sind die antibindenden Orbitale beim O/Cu- System besetzt. Die Bindung zum Sauerstoff ist somit für Nickel stärker als für Kupfer. Dies könnte eine weiterreichende Wechselwirkung für Ni zur Folge haben und damit nicht nur die nächsten Nachbarn beeinflussen (z.B. beim Einfang eines diffundierenden Atoms), sondern auch die zweiten Nachbarn wie es bei einem ST-Modell beschrieben wird.

Für (2x1)O auf Ag(110) wurde von Puschmann et al. /PHa85, Pus86/ ähnlich dem Kupfer eine Adsorption des Sauerstoffs in einem langen Brückenplatz nachgewiesen. In diesem Fall stimmt die gemessene Bindungslänge mit der halben Gitterkonstanten überein, so daß der Sauerstoff direkt in der Ebene lokalisiert ist. Zur Erklärung der SEXAFS-Daten mußte keine Rekonstruktion der Oberfläche angenommen werden.

Die Reaktivität zu Sauerstoff steigt in der Reihenfolge Silber, Kupfer, Nickel. Zur Erzeugung der (2x1)-Überstruktur wurden 2000 L bei Silber /Pus86/, 10 L bei Kupfer und 1 L Sauerstoff bei Nickel benötigt. Da die Rekonstruktion, falls vorhanden, Sauerstoff-induziert erfolt, ist der Einfluß des Adsorbats auf das Substrat auch in der Ordnung Ag, Cu, Ni zu erwarten. Dies stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein.

## 4.4. Analyse weiter entfernt liegender Rückstreuschalen der Ni(110)-Ebene

Bei der Analyse der SEXAFS-Spektren der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Ni(110), bei denen der $\vec{E}$-Vektor parallel zur [001]-Richtung liegt, wurden in der Fourier-Transformierten zwei getrennte Rückstreuschalen A und B (Abb. 4.9.) beobachtet. Bei der bisherigen Analyse wurde die Rückstreuschale B nicht diskutiert.

Während die erste Nachbarschale (A) von Nickelatomen gebildet wird, ist eine eindeutige Zuordnung für die Schale B nicht möglich.

Der Einfluß der Rückstreuschale B auf das SEXAFS-Spektrum wird im unteren Teil von Abb. 4.9. deutlich. Dazu wurden drei verschiedene Fensterfunktion bei der Rücktransformation der Daten der oberen Abbildung verwandt: Die strichpunktierte Linie für die Rückstreuschale A und die langgestrichelte Linie für die Schale B. Die kurzgestrichelt eingezeichnete Funktion schließt beide Rückstreuschalen ein und beschreibt alle wesentlichen Teile des experimentellen Spektrums.

Bei der Analyse der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) hat Puschmann /Pus86/ ebenfalls einen zweiten 'Peak' in der Fourier-Transformierten bei dieser Probenorientierung relativ zum $\vec{E}$-Vektor der Synchrotronstrahlung beobachtet und ihn analysiert. Im Falle des Kupfers ist dieser jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als für Nickel.

Puschmann erklärt den zweiten 'Peak' durch eine Rückstreuung von benachbarten Sauerstoffatomen der [001]-Reihe. In diesem Fall liegt nahezu kollinear ein Cu-Atom zwischen den Sauerstoffatomen und man erhält eine Dreiecksstreuung, die bei reiner Vorwärtsstreuung durch einen geänderten $\vec{k}$-Vektor beschrieben werden kann.

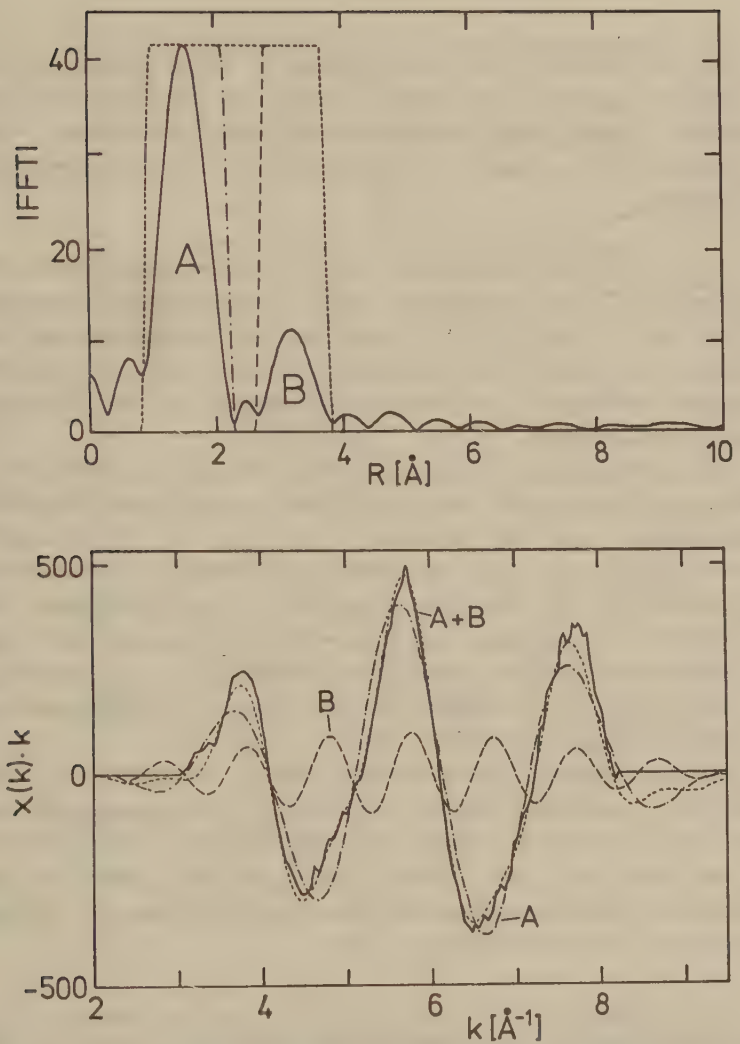



Abb. 4.9. Fourier-Transformation des Spektrums von (2x1)O auf Ni(110) für $\theta=90^{o}$, $\phi=0^{o}$ und Rücktransformation der Daten nach Multiplikation mit Fensterfunktionen um Schale A (-·-·-) und B (— — — ). Bei einer Fensterfunktion, die beide Rückstreuschalen einschließt (------), werden alle wesentlichen Strukturen der experimentellen Daten nachgebildet.

Die Korrekturen in Phase und Amplitude für kleine Streuwinkel sind in /Teo81/ angegeben. Für Cu(110) beträgt der Streuwinkel 15° und Puschmann erhält nach Berücksichtigung der Korrekturen einen O-O-Abstand, der im Rahmen des Fehlerbalkens mit der Gitterkonstanten übereinstimmt.

Eine Analyse der Ni(110)-Daten mit einer experimentell bestimmten O-O-Phase von $\phi(k)=1.91-0.56\cdot k\cdot A$ /Stö85/, ergibt eine Bindungslänge von 3.37(10) A. Dies ist 0.17 A kleiner als die Ni-Gitterkonstante mit a=3.524 A. Bei einer Adsorption im Brückenplatz sollte die O-O-Bindungslänge unabhängig vom Rekonstruktionsmodell mit der Gitterkonstanten übereinstimmen.

Die Abweichung von 0.17 A kann wahrscheinlich auf Mehrfachstreuungseffekte zurückgeführt werden. Bei der Berücksichtigung von Mehrfachstreuungen geht der Sreuwinkel, um den die Elektronenwelle abgelenkt werden muß, um auf das nächste rückstreuende Atom zu treffen, entscheidend ein. Der Streuwinkel beträgt für die Ni(110)-Ebene 35°. Bei einem so großen Winkel ist eine einfache Beschreibung mit einem renormalisierten $\vec{k}$-Vektor unzureichend /Vve86/, d.h. die Korrekturen in /Teo81/ sind nicht anwendbar und es müssen vollständige Mehrfachstreuungsrechnungen durchgeführt werden.

Bei der Berechnung der kantennahen Struktur von (2x1)O auf Ni(110) erhält man signifikante Beiträge durch Mehrfachstreuprozesse auch noch 40 eV oberhalb der Kante /Vve86/. Für $\theta=90°$ und $\phi=90°$ sind die Beiträge ab etwa 20 eV nicht mehr relevant (siehe dazu auch Anhang D). Dies unterstreicht die Wichtigkeit der Dreiecksstreuung, wenn der $\vec{E}$-Vektor parallel zur [001]-Richtung liegt.

In Abbildung 4.10. sind der Absolutbetrag und der Imaginärteil der Fourier-Transformierten für diese Probenorientierung dargestellt. Nach Lee et al. /LBe77/ ist der Imaginärteil eine symmetrische Funktion. Bei einer korrekten Wahl des "Inneren Potentials" fallen die Maxima des Imaginärteils Im(FFT) und des Absolutbetrags |FFT| der Fourier-Transformierten zusammen und man erhält aus der Lage des Maximums direkt den Abstand der untersuchten Rückstreuschale.

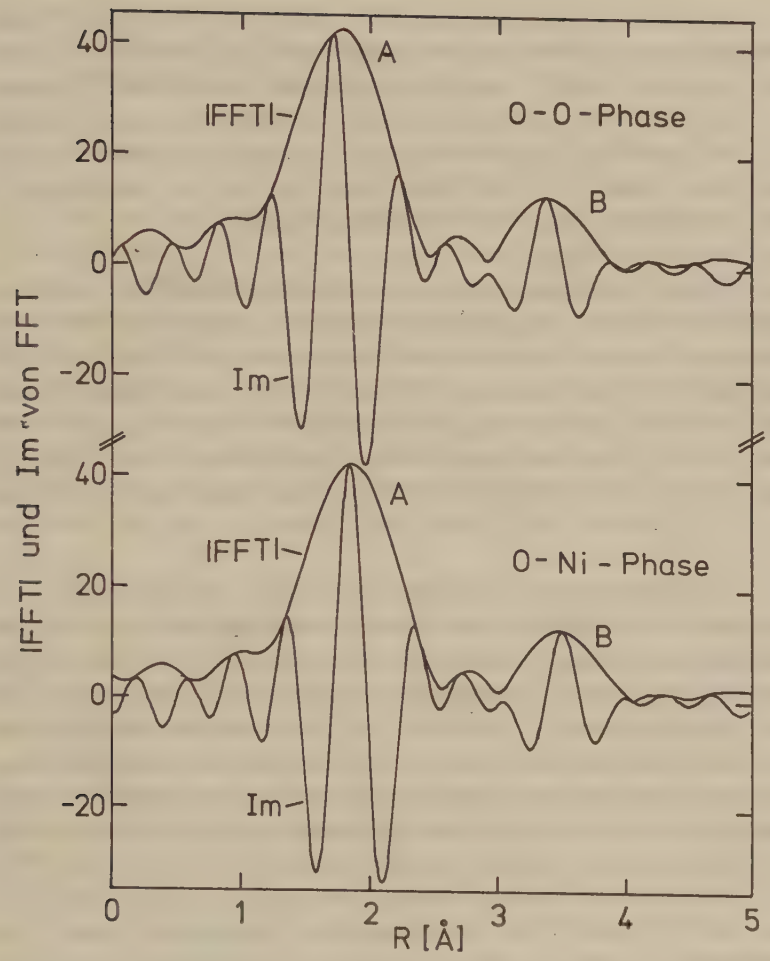



Abb. 4.10. Absolutbetrag und Imaginärteil der Fourier-Transformierten für eine Probenorientierung, bei der der $\vec{E}$-Vektor parallel zur [001]-Richtung liegt. Aus der Phasenabhängigkeit der 'Peaks' kann nicht eindeutig geschlossen werden, ob die Rückstreuschale B von Sauerstoff,- oder Nickelatomen gebildet wird.

Im oberen Teilbild von Abb. 4.10. wurde die Transformation unter Verwendung einer O-O-Streuphase durchgeführt. In diesem Fall stimmen die Maxima von Im(FFT) und |FFT| nicht für 'Peak' A **und** B überein, so daß sie von unterschiedlichen Rücksteuern stammen müssen.

Bei Verwendung der O-Ni-Streuphase erhält man eine Übereinstimmung für beide 'Peaks', d.h. die Phasen sind auch für die Nachbarschale B mit einer Rücksteuung durch Nickelatome verträglich.

Mit der O-Ni-Phase ergibt sich eine Bindungslänge von 3.48(10) A. Berechnet man die theoretischen O-Ni-Bindungslängen für eine Reihe weiter entfernt liegender Rückstreuschalen, so erhält man als Abstand der vierten Rückstreuschale, die dem Experiment am nächsten kommt, einen Wert von 4.16 A. Dies ist 0.68 A größer als der experimentelle Wert. Diese große Abweichung in der Bindungslänge läßt Nickel als Rückstreuer der Nachbarschale B eher unwahrscheinlich erscheinen.

Als Ergebnisse der SEXAFS-Messungen dieser Arbeit an der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf Cu(110) und Ni(110) kann folgendes festgestellt werden: In beiden Systemen adsorbiert der Sauerstoff in einem langen Brückenplatz **oberhalb** der [001]-Reihe der 1. Lage. Durch azimutalwinkelabhängige Messungen war es erstmalig möglich, die Bindungslängen zu den ersten und zweiten Nachbarn **unabhängig** voneinander zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Arbeit an der Cu(110)-Ebene sind verträglich mit einer unrekonstruierten Oberfläche und mit einer Rekonstruktion nach dem MR- und BS-Modell.

Die Daten für Ni(110) lassen sich nicht mit einem ungestörten Substrat erklären. Die experimentellen Ergebnisse lassen eine Rekonstruktion nach dem ST-Modell, bei einer gleichzeitigen Relaxation der 1. Lage und Verkippung des Sauerstoffatoms in Richtung des zweiten Nachbarn am wahrscheinlichsten erscheinen.

# 5. Srukturelle Untersuchung der (√2x√2)R45°- und (√2x2√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100)

## 5.1. Zusammenfassung

Die Adsorption von Sauerstoff auf der Cu(100)-Ebene führt nach Zugabe von 300 L O bei 300 K zu einer (√2x√2)R45°-Überstruktur.

Die Variation der SEXAFS-Amplitudenverhältnisse als Funktion des Polarwinkels θ ergibt eindeutig eine Adsorption in einem vierzähligen Lochplatz (FFH). Die Adsorptionsgeometrie wird durch die Interpretation der NEXAFS-Messungen bestätigt. Die in der Literatur berichtete Adsorption in einem Brückenplatz kann durch die SEXAFS-Messungen zumindest für Majoritäts-Spezies ausgeschlossen werden.

Aus den gemessenen Bindungslängen von 1.91(5) A erhält man eine vertikale Höhe des Sauerstoffatoms oberhalb der ersten Cu-Lage von 0.6(2) A.

Eine Zugabe von 2000 L Sauerstoff bei Zimmertemperatur oder von 300 L O bei 600 K bewirkt die Ausprägung einer (√2x2√2)R45°-Überstruktur. Die geringen Unterschiede der SEXAFS-Ergebnisse zeigen, daß auch hier die Adsorption in einem vierzähligen Lochplatz erfolgt oder zumindest davon dominiert ist.

Die experimentell mittels SEXAFS bestimmte Bindungslänge ist auf 1.84(4) A reduziert. Dies entspricht einer vertikalen Höhe von 0.35 A. Eine Mischung von vierzähligen Lochplätzen mit verschiedenen vertikalen Höhen kann nicht ausgeschlossen werden.

## 5.2. Einleitung

Als zweiter Prototyp der Adsorption von Sauerstoff auf Metallen wurde die homogene, dicht gepackte Cu(100)-Ebene gewählt. Der Einfluß der zweiten Lage auf die Bindung ist bei diesem System geringer als bei der offenen (110)-Ebene. Durch die gleichmäßige Massenverteilung auf der Oberfläche werden keine Veränderungen des Substrats unter Sauerstoffadsorption beobachtet.

Die Untersuchung dieses Systems wurde zusätzlich angeregt durch die widersprüchlichen Ergebnisse in der Literatur und die Verfügbarkeit von theoretischen Rechnungen /BBB83/.

Alle Autoren beobachten übereinstimmend die Entwicklung einer (√2x√2)R45°- oder c(2x2)-Überstruktur in LEED bei niedriger Bedeckung, und bei weiterem Sauerstoffangebot die Ausprägung einer (√2x2√2)R45°-Struktur.

Die lokale Adsorptionsgeometie des Sauerstoffatoms ist jedoch umstritten.

Für die niedrige Bedeckung sind in der Literatur drei Modelle vorgestellt worden:

1) Zur Interpretation ihrer LEED-Ergebnisse schlugen McDonnel et al. /DWo74, DWM75/ eine rekonstruierte Oberfläche mit alternierenden O- und Cu-Atomen vor. Der Sauerstoff ersetzt in diesem Modell einfach jedes zweite Atom der Kupferoberfläche.
2) Onuferko et al /OWo80/ bestimmten den Adsorptionsplatz mittels LEED zu einem Brückenplatz 1.4 A oberhalb der Oberfläche. Durch eine LEED-'spot shape'-Analyse von Richter et al. /RGe83/ wird dieses Adsorptionsmodell unterstützt.
3) Adsorption in einem vierzähligen Lochplatz ('fourfold hollow' FFH), wobei es über die vertikale Höhe d der Sauerstoffatome oberhalb der Oberfläche verschiedene Ergebnisse gibt.

Mittels 'Azimuthal Photoelectron Diffraction' (APD) wurde von Kono et al. /KFH78, KGH78, KGH80/ d zu ≈0 A bestimmt. Bei dieser Methode erhält man aus der Winkelabhängigkeit des Beugungsbildes der Photoelektronen eines Rumpfniveaus direkt die Symmetrie des Adsorptionsplatzes und aus der Modulationsamplitude der Intensität die Höhe d.

'Normal Photoelectron Diffraction' (NPD) Messungen von Tobin et al. /TKR82/ ergaben ein d von 0.8 A, und mittels 'Angular Resolved Secondary Ion Mass Spectroscopy' (ARSIMS) wurde von Holland et al. /HGW79/ die vertikale Höhe zu 1.2 A bis 1.5 A bestimmt.

LEED-Messungen von Yang et al. /YJM83/ unterstützen eine Adsorption im vierzähligen Loch nahezu in der Ebene der obersten Cu-Lage. Dabei wurde insbesondere eine ungewöhnliche Stabilität der

halbzahligen LEED-Reflexe beobachtet. Dies wird von den Autoren mit einer identischen Adsorptionsgeometrie für die (√2x√2)R45°- und (√2x2√2)R45°-Struktur erklärt.

NPD-Messungen /TKR82/ und 'Electron Energy Loss Spectroscopy' (EELS) Messungen von Wutig /Wut85/ ergaben auch nur geringe Änderungen der Daten bei höherer Bedeckung.

Im Gegensatz dazu erklären Onuferko et al. /OWo80/ ihre LEED-Daten der (√2x2√2)R45°-Struktur mit einer Mischung aus Brücken- und Loch-Adsorptionsplätzen. In ihrem Modell findet nach Auffüllung aller Brückenpositionen, bei Ausprägung der (√2x√2)R45° Struktur, jede weitere Adsorption im vierzähligen Loch nahezu in der Oberflächenebene statt.

Im folgenden wird über SEXAFS- und NEXAFS-Messungen an der (√2x√2)R45°- und (√2x2√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) zur Bestimmung der lokalen Adsorptionsgeometrie berichtet.

## 5.3. SEXAFS und NEXAFS an beiden Systemen und Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Messungen an drei verschiedenen Kupferkristallen durchgeführt. Die ersten Messungen (Probe a) erfolgten am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) in Kalifornien (USA), während Kristall b) und c) bei BESSY untersucht wurden.

Die Reinigung der Proben erfogte durch $Ar^+$-Beschuß bei Zimmertemperatur (SSRL) oder bei 600 K (BESSY). Nach dem Sputtern wurden die Proben für 2-5 min bei 600 K getempert.

Zur Erzeugung der (√2x√2)R45°-Überstruktur wurden 300 L Sauerstoff bei Zimmertemperatur dosiert. Danach wurde die Probe nicht mehr erwärmt, denn nach dem Tempern einer mit 600 L O dosierten Probe wurden bereits zusätzliche LEED-Reflexe der (√2x2√2)R45°-Struktur beobachtet.

Eine Zugabe von 2000 L Sauerstoff führte zur Ausprägung einer (√2x2√2)R45°-Überstruktur, bei der die zusätzlichen Reflexe die gleiche Schärfe besaßen wie die Reflexe erster Ordnung.

Die notwendigen Sauerstoffangebote für eine (√2x√2)R45°-Struktur variieren zwischen 300 L in dieser Arbeit und 2100 L in /DWo74/.

Die Kristalltemperatur während der Adsorption hat entscheidenden Einfluß auf die sich ergebende Überstruktur. Während man nach Zugabe von 300 L Sauerstoff bei 300 K eine (√2x√2)R45°-Struktur erhält, bewirken 300 L O bei 600 K die Ausprägung einer (√2x2√2)R45°-Struktur. Eine starke Temperaturabhängigkeit des resultierenden LEED-Bildes wurde bereits von Hofman et al. /HUW78/ berichtet.

Um eine mögliche Mischung von Adsorptionsplätzen zu vermeiden, wurde für alle Messungen an der (√2x√2)R45°-Struktur das geringe Angebot von 300 L Sauerstoff **ohne** nachträgliches Tempern gewählt.

### 5.3.1. SEXAFS-Untersuchungen an der (√2x√2)R45°-Struktur

Die SEXAFS-Messungen wurden am Grashopper Monochromator am Strahlrohr I-1 im SSRL und am SX-700 Monochromator bei BESSY durchgeführt. Abbildung 5.1. zeigt die, um die Transmissionsfunktion korrigierten Spektren der (√2x√2)R45°-Struktur für einen Polarwinkel von $\theta$=90° und $\theta$=45°.

Die azimutale Winkelabhängigkeit kann bei diesem System nicht untersucht werden, da das SEXAFS-Signal eines Adsorbats im vierzähligen Loch vom Azimut $\phi$ nicht abhängt /Stö85/. Bei einer Adsorption in der Brücke /OWo80/ würden um 90° gedrehte Domänen die $\phi$-Abhängigkeit herausmitteln.

Das Kantensprungverhältnis $J_R$, normiert auf die Zählrate vor der Kante, beträgt bei der (√2x√2)R45°-Struktur 9% und ist damit etwa 25% größer als für O/Cu(110). Da der Kantensprung proportional zur Anzahl der absorbierenden Teilchen ist, sind auf der Cu(100)-Ebene 25% mehr Sauerstoffatome als auf der Cu(110)-Ebene adsorbiert.

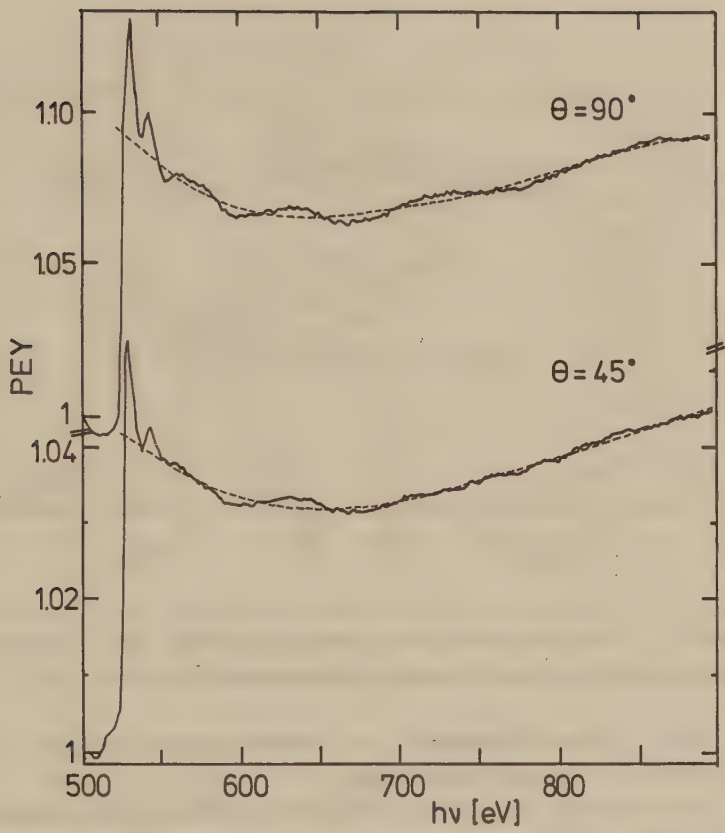



Abb. 5.1. Polarwinkelabhängige SEXAFS-Spektren der (√2x√2)R45°-Struktur von O auf Cu(100).

Die Analyse der experimentellen SEXAFS-Daten der (√2x√2)R45°-Überstruktur erfolgte mittels Fourier-Transformation.

In Abbildung 5.2. sind für die beiden gemessenen Polarwinkel θ=90° und θ=45° die Fourier-Transformierten dargestellt. Zur Bestimmung der Bindungslänge wurden die gleichen Streuphasen wie für O/Cu(110) verwandt.

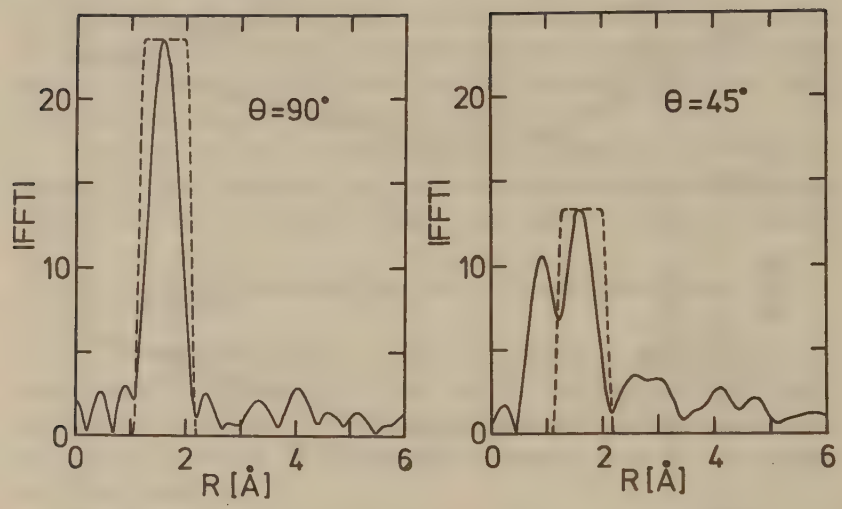



Abb. 5.2. Fourier-Transformation der Daten in Abb. 5.1.. Die Daten sind vollständig dominiert von einer Rückstreuschale.

Aus der Winkelabhängigkeit der SEXAFS-Amplitude kann auf die Adsorptionsgeometrie geschlossen werden.

Die Amplitude ist durch die effektive Koordinationszahl $N^*$ bestimmt, die man für eine Adsorption in einem vierzähligen Lochplatz schreiben kann als

$$N^*(\theta,\beta) = 6\ (\ 2\cos^2\theta\cos^2\beta + \sin^2\theta\sin^2\beta\ ). \qquad (16)$$

Dabei ist $\beta$ der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der O-Cu-Kernverbindungsachse. Von den verschiedenen, oben erwähnten Geometrien stimmt das experimentelle Amplitudenverhältnis nur mit einer Adsorption im FFH überein (Abb. 5.3.).

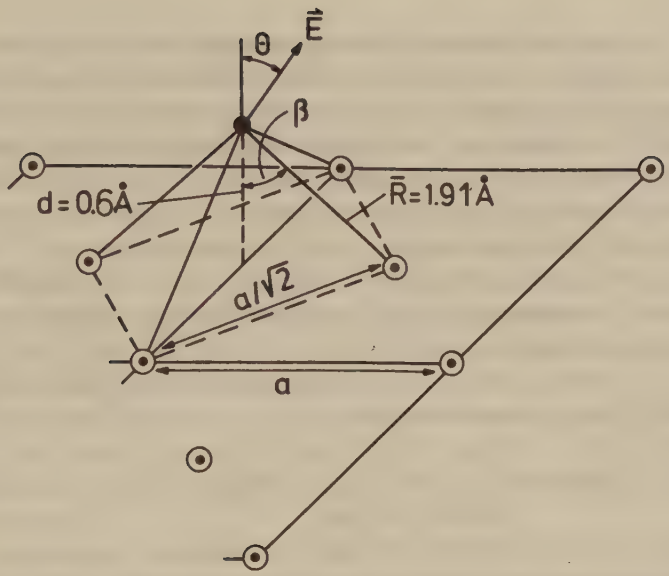



Abb. 5.3. Adsorptionsgeometrie von (√2x√2)R45° O auf Cu(100).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5.1. dargestellt.

| Experiment | | | | Theorie | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | A(90°) | N*(90°) | | |
| R[A] | d[A] | A(45°) | N*(45°) | Geometrie | |
| 1.92(4) | 0.65 | - | - | - | Kristall a) |
| 1.94(4) | 0.70 | 1.4(3) | 1.5 | FFH | Kristall b) |
| 1.87(4) | 0.48 | 1.6(3) | 1.7 | FFH | Kristall c) |

Tab. 5.1. Ergebnisse von (√2x√2)R45° O auf auf Cu(100).

Aus der Tabelle erkennt man, daß die mittels SEXAFS bestimmte Bindungslänge zwischen 1.87 A und 1.94 A variiert. Der Grund für die Streuung ist nicht geklärt, eventuell liegt der Grund in der mechanischen oder chemischen Herstellung der Kristalloberfläche.

Eine Analyse der Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle a) und c) zeigte, daß letzterer eine äußerst geringe Stufendichte besitzt, da nur eine geringe Fehlorientierung von 0.2° beim Schneiden bzw. Polieren des Kristalls entstanden war. Bei Probe a) wurden Ätzgrübchen gefunden und die Laue-Aufnahmen der polierten Oberfläche zeigten nur schwache Reflexe. Probe b) konnte nicht untersucht werden, da sie nach Durchführung der SEXAFS-Messungen neu poliert worden war.

Die Reproduzierbarkeit der Spektren wurde an der Probe c) getestet. Unabhängig erzeugte Adsorbatschichten unterschieden sich im Abstand um weniger als 0.02 A.

In Tabelle 5.2. werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur verglichen.

| Experiment | | | Theorie | | |
|---|---|---|---|---|---|
| R[A] | d[A] | A(90°)/A(45°) | N*(90°)/N*(45°) | Geometrie | Referenz |
| 1.92(4) | 0.65 | - | - | - | Kristall a) |
| 1.94(4) | 0.70 | 1.4(3) | 1.5 | FFH | Kristall b) |
| 1.87(4) | 0.48 | 1.6(3) | 1.7 | FFH | Kristall c) |
| 2.55 | 0 | | 2.0 | rekonstr. | /DWo74,DWM75/ |
| 1.90 | 1.4 | | 0.6 | Brücke | /OWo80,GWo81/ |
| 2.35 | 1.5 | | 0.8 | FFH | /HGW79/ |
| 1.81 | 0.0 | | 2.0 | FFH | /KFH78,KGH78, KGH80,YJM83/ |
| 1.97 | 0.80 | | 1.4 | FHH | /TKR82/ |
| 1.98 | 0.82 | | 1.4 | Theorie | /BBB83/ |

Tab. 5.2. Ergebnisse der (√2x√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) und Vergleich mit der Literatur.

Aus dem Rekonstruktionsmodell der (√2x√2)R45°-Struktur von McDonnel et al. /DWo84, DWM75/ berechnet sich eine O-Cu-Bindungslänge von 2.55 A. Der von Holland et al. /HGW79/ mittels ARSIMS bestimmte Sauerstoff-Kupfer-Abstand beträgt 2.35 A. Diese Werte sind erheblich größer als die in dieser Arbeit für die (√2x√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) gemessenen Bindungslängen und auch als typische O-Cu-Bindungen wie im CuO (1.95 A) und $Cu_2O$ (1.84 A) /Wyc64/.

Für die Brückenposition /OWo80, GWo81, RGe83/ berechnet sich bei einer Bindungslänge von 1.90 A ein theoretisches Amplitudenverhältnis von nur 0.6. Dies ist deutlich außerhalb des experimentellen Fehlers der SEXAFS- Ergebnisse dieser Arbeit. Von Onuferko et al. /OWo80/ werden die LEED I-V Kurven mit dynamischen Rechnungen für d=0.2 A und 0.9 A verglichen. Ihre berechneten Kurven variieren stark zwischen diesen beiden Werten und die mittels SEXAFS bestimmte Höhe fällt in diesen Bereich.

Die APD-Daten von Kono et al. /KFH78, KGH78, KGH80/ unterstützen eine Adsorption im FFH in der obersten Lage (d=0 A). Dies korrespondiert zu einer Bindungslänge von 1.81 A und einem theoretischen Amplitudenverhältnis von 2.0. Beide Werte sind außerhalb der Fehlerbalken der in dieser Arbeit bestimmten Ergebnisse.

In der APD-Arbeit bestand nicht die Möglichkeit, die Überstruktur mit LEED in situ zu kontrollieren. Da sich jedoch zusätzliche Reflexe der (√2x2√2)R45°-Struktur bereits ab einer Dosierung von 600 L Sauerstoff oder auch während längerer Messungen zu entwickeln beginnen /OWo80, TKR82/, könnte eine Mischung von Adsorptionsstrukturen in dieser Studie untersucht worden sein. Die APD-Methode ist besonders empfindlich auf in der Ebene lokalisierten Sauerstoff.

In dieser Arbeit wurde nach jeder SEXAFS-Meßserie die Überstruktur mittels LEED geprüft. Es wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet. Die Meßzeit pro Serie betrug nach der Sauerstoffzugabe 40 min.. Obwohl durch die geringe Dosierung und die kurze Akkumulationszeit versucht wurde, die Existenz jeder anderen Struktur zu vermeiden, können bei der Analyse Beimischungen von Adsorbatatomen im FFH mit d=0.1 A oder in der Brücke mit d=1.4 A bis zu 30% im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht ausgeschlossen werden.

Folgende andere Arbeiten bestätigen die hier gemachte Analyse: Die SEXAFS-Ergebnisse werden durch die mittels NPD-Messungen von Tobin et al./TKR82/ bestimmte Höhe von d=0.8 A und durch ab initio Hartree-Fock-Rechnungen von Bagus et al. /BBB83/ eines $Cu_5O$-'Clusters' mit einem d von 0.82 A unterstützt.

Stöhr et al. /SJK82/ haben für die Ni(100)-Ebene als Adsorptionsplatz des Sauerstoffs mittels SEXAFS einen FFH gefunden und die O-Ni-Bindungslänge zu 1.96Å bestimmt. Dies entspricht einem d von 0.86Å.

In den theoretischen Arbeiten von Bagus et al. /BBB83/ und Batra et al. /BBa83/ wird eine Ähnlichkeit in der Geometrie des adsorbierten Sauerstoffs der (√2x√2)R45°-Struktur von Cu(100) und Ni(100) vorausgesagt.

EELS-Messungen von Wutig /Wut85/ ergeben ebenfalls eine Adsorptionsgeometrie in einem FFH oberhalb der ersten Cu-Lage.

### 5.3.2. NEXAFS-Untersuchungen an der (√2x√2)R45°-Struktur

Ergänzend wurde an der (√2x√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) die kantennahe Struktur untersucht. Dazu wurde mit verbesserter Auflösung die Absorptionskante und die folgenden 50 eV aufgenommen. In Abb. 5.4. sind die experimentellen Spektren der (√2x√2)R45°-Struktur und Rechnungen für drei verschiedene Adsorptionsgeometrien dargestellt.

Ein Vergleich der relativen 'Peak'-Positionen ergibt für θ=90° eine Übereinstimmung von besser als 0.5 eV für eine Adsorption im vierzähligen Lochplatz, während für einen Brücken- und 'on top'-Platz nur eine schlechtere Übereinstimmung zu erzielen ist. Es kann somit bereits aus der Messung der Absorption bei nur einem Winkel (θ=90°) eine vollständige Charakterisierung der Adsorptionsgeometrie mittels NEXAFS und der Bindungslänge mittels SEXAFS erfolgen.

Die NEXAFS-Ergebnisse für θ=20° lassen sich ebenfalls nur mit einer Adsorption in einem vierzähligen Lochplatz erklären, wenn auch die Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment nicht von der gleichen Qualität ist wie beim senkrechten Einfall. Die 'Peak'-Positionen werden auf etwa 2 eV genau reproduziert.

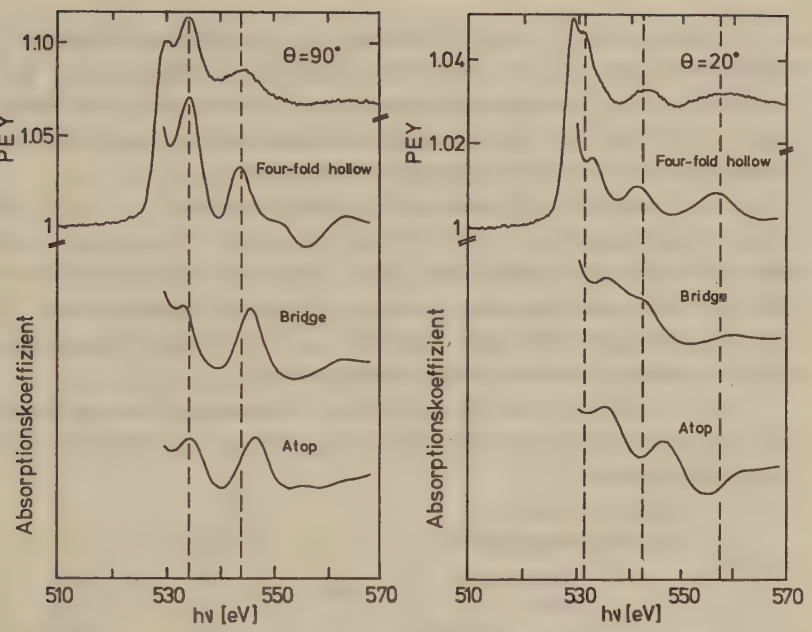



Abb. 5.4. NEXAFS an der (√2x√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100). Es werden Mehrfachstreurechnungen mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Eine gute Übereinsstimmung mit dem Experiment für beide Polarisationswinkel erhält man nur für eine Adsorption im vierzähligen Lochplatz.

Die Rechnungen wurden von D.D. Vvedensky mit dem Programm ICXANES /VSP86/ durchgeführt. Jedes Spektrum wurde auf Konvergenz bezüglich der Drehimpulsentwicklung und 'Cluster'-Größe geprüft. Für ein konstantes imaginäres Potential von 1 eV wurde eine 'Cluster'-Größe von 5.5-6.0 A um das absorbierende Sauerstoffatom benötigt.

Das Potential wurde als Überlagerung von neutralen O- und Cu-Ladungsdichten in der $Cu_2O$-Struktur berechnet. Als Kupfer-Muffin-Tin-Radius wurde der 'Bulk'-Wert und als Slater-$X_\alpha$-Austauschparameter wurde $\alpha$=0.8 gewählt /VDP86/.

Damit werden, durch Integration der Schrödinger-Gleichung für komplexe Energien mit einem konstanten imaginären Potential von 1 eV, komplexe O- und Cu-Streuphasen konstruiert. Testrechnungen mit Potentialen, die mit der CuO 'Bulk'-Geometrie erzeugt wurden, lieferten in den wesentlichen Strukturen die gleichen NEXAFS-Spektren.

Das 'Cluster' wurde mit einer O-Cu-Bindungslänge von 1.94 A und einer abgeschnittenen Cu(100)-'Bulk'-Geometrie konstruiert. Die gerechneten Spektren wurden mit einer Zimmertemperatur-Fermi-Funktion gefaltet und in der absoluten Energie an das Experiment angepasst. Das Auflösungsvermögen des Monochromators von 1.5 eV bei 500 eV wurde nicht bei den gerechneten Spektren berücksichtigt.

In Abb. 5.5. ist die Abhängigkeit der kantennahen Struktur für eine Adsorption im FFH von der Höhe des Sauerstoffatoms oberhalb der ersten Cu-Lage dargestellt.

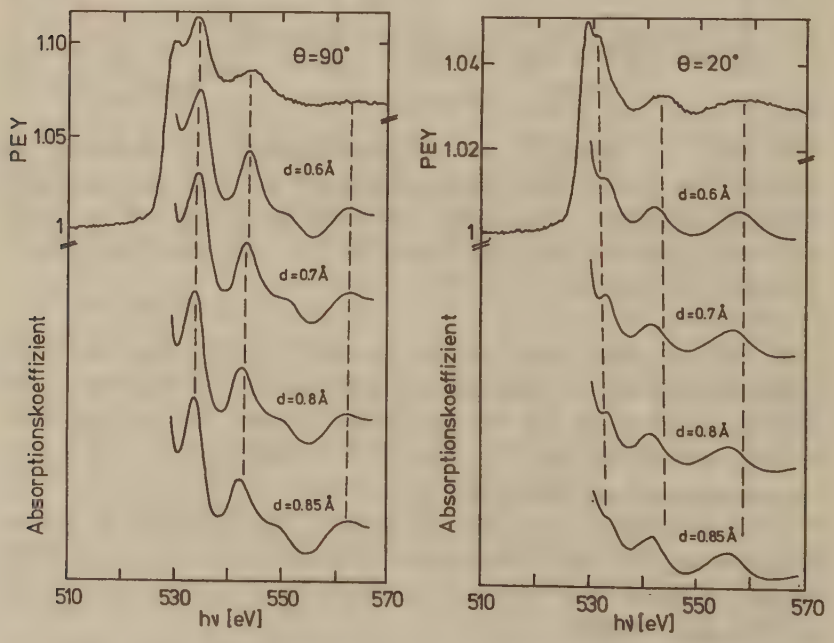



Abb. 5.5. NEXAFS-Rechnungen an (√2x√2)R45° O auf Cu(100) als Funktion der Höhe des Sauerstoffatoms oberhalb der 1. Cu-Lage.

Die Änderungen sind nicht sehr ausgeprägt. Für einen Polarwinkel von $\theta=90^{o}$ variiert die relative Höhe des 'Peaks' bei 535 eV und die Position des 'Peaks' um 545 eV. Für vertikale Höhen von 0.6-0.7 A stimmen die experimentellen Daten am besten mit den Rechnungen überein.

Bei den Spektren für einen Polarwinkel von $\theta=20^{o}$ ist die stärkste Variation für die Struktur bei 532 eV zu beobachten. Sie entwickelt sich von einer Schulter (d=0.6 A) zu einem deutlichen 'Peak' bei d=0.8 A und ist für noch größere Höhen wieder geringer ausgeprägt.

Die beste Gesamtübereinstimmung mit dem Experiment für beide Polarwinkel wird für Werte um d=0.6-0.7 A erreicht.

Die Bedeutung von Mehrfachstreuungen bei der Analyse der Daten wird in Abb. 5.6. deutlich.

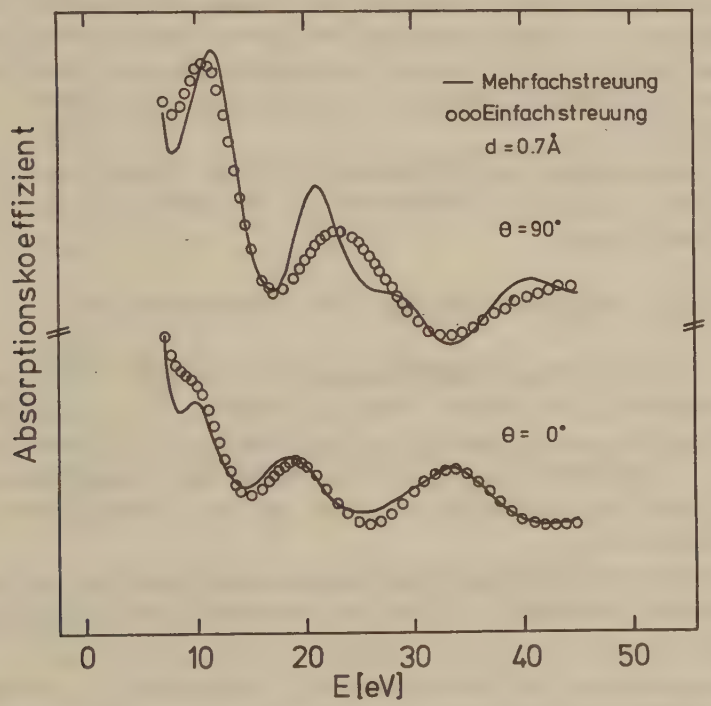



Abb. 5.6. Rechnungen der kantennahen Struktur für zwei Polarwinkel unter Berücksichtigung von Einfach- (oo) bzw. Mehrfachstreuungen (——).

Für einem Polarwinkel von $\theta=0^{o}$ lassen sich bei Photonenenergien, die mindestens 10 eV oberhalb der Absorptionskante liegen, alle wesentlichen Strukturen auch mit Einfachstreurechnungen erzeugen, während für $\theta=90^{o}$ erhebliche Unterschiede zwischen Einfach- und Mehrfachstreuungen auftreten.

Dies hat seine Ursache darin, daß die wichtigsten Mehrfachstreuprozesse Dreieckstreuungen sind, die über ein benachbartes Sauerstoffatom erfolgen. Der Streuwinkel am absorbierenden Atom ist dabei im allgemeinen deutlich kleiner als $90^{o}$. Somit können diese Prozesse für $\theta=0^{o}$ nicht beobachtet werden, da der Sauerstoff nur in einer geordneten Schicht auf der Oberfläche lokalisiert ist.

Die Hauptstreukanäle sind nach den Rechnungen der kantennahen Struktur von Sauerstoff auf Ni(100) von Norman et al. /NSJ83/ und Vvedensky et al. /VPe85/ identisch zum Cu(100). Dies bestätigt auch für den NEXAFS-Bereich die bereits beim SEXAFS beobachtete Ähnlichkeit zwischen der $(\sqrt{2}x\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur von Sauerstoff auf Ni(100) und Cu(100).

Zusammenfassend ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der unabhängig interpretierten NEXAFS-Daten mit den SEXAFS-Ergebnissen der $(\sqrt{2}x\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur.

### 5.3.3. SEXAFS-Untersuchungen an der $(\sqrt{2}x2\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur

Polarwinkelabhängige SEXAFS-Messungen an der $(\sqrt{2}x2\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) sind in Abbildung 5.7. dargestellt.

Das Kantensprungverhältnis $J_R$ dieser Spektren ist 20% größer als für die $(\sqrt{2}x\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur. Da der Kantensprung proportional zur Anzahl der absorbierenden Teilchen ist, hat die Sauerstoffbedeckung um 20% zugenommen.

Bereits aus den unbehandelten Daten in Abb. 5.7. erkennt man eine Reduktion der EXAFS-Amplitude für einen Polarwinkel $\theta$ von $45^{o}$ gegenüber $\theta=90^{o}$.

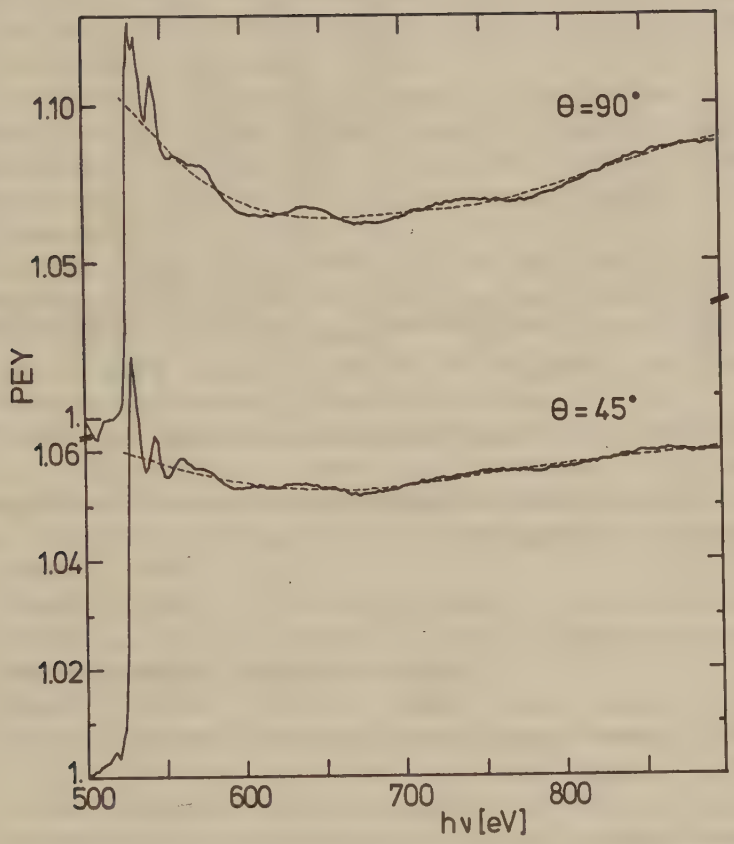



Abb. 5.7. Polarwinkelabhängige SEXAFS-Spektren von (√2x2√2)R45° O auf Cu(100).

Die Analyse der Daten mittels Fourier-Transformation ist in Abbildung 5.8. dargestellt. Ein Vergleich mit den Transformierten der (√2x√2)R45°-Struktur in Abb. 5.2. belegt, daß die EXAFS-Amplitude die gleiche Abhängigkeit vom Polarwinkel zeigt.

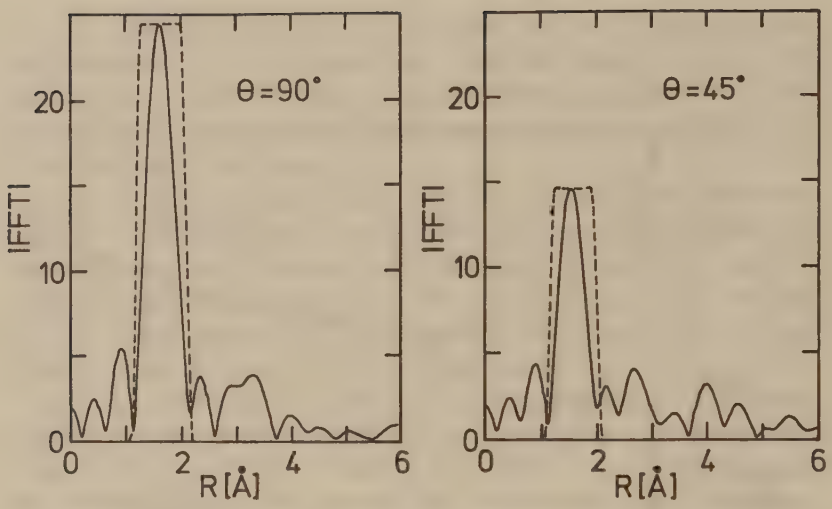



Abb. 5.8. Fourier-Transformation der Daten von Abb. 5.7.

Die Ergebnisse der SEXAFS-Datenanalyse sind in der folgenden Tabelle 5.3. zusammengefaßt.

| | | | | a) | b) | c) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | N=4 | N=5 | d=0.6 |
| | Experiment | | | | | d=0.1 |
| | | | A(90°) | $N^*(90°)$ | $N^*(90°)$ | $N^*(90°)$ |
| θ | R[Å] | d[Å] | A(45°) | $N^*(45°)$ | $N^*(45°)$ | $N^*(45°)$ |
| 90° | 1.86(4) | 0.44 | | | | |
| | | | 1.8(4) | 1.8 | 1.4 | 1.8 |
| 45° | 1.83(4) | 0.29 | | | | |

Tab. 5.3. Experimentelle Ergebnisse der (√2x2√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) und Vergleich mit Rechnungen für verschiedene Koordinationen N und eine Mischung aus FFH-Adsorptionsplätzen unterschiedlicher vertikaler Höhe d.

Die experimentellen Ergebnisse unterscheiden sich nur um 3% in der Bindungslänge und um 17% in der Amplitude. Die lokale Geometrie scheint demnach von dem bereits vorher vorhandenen Adsorbat dominiert zu sein.

Die Interpretation der Daten wird durch die hier mögliche Mischform von Adsorptionsplätzen erschwert.

In Tabelle 5.3. sind die effektiven Koordinationszahlen unter Berücksichtigung der vierzähligen Koordination (N=4) des FFH in Spalte a) eingetragen. In Spalte b) wurde zusätzlich das Cu-Atom der zweiten Lage (N=5), das direkt unterhalb des Sauerstoffatoms lokalisiert ist, berücksichtigt.

Für eine Mischung aus zwei FFH-Plätzen mit einer Höhe von d=0.6 A und d=0.1 A im Verhältnis von 1:1 ist die gemittelte effektive Koordinationszahl in Spalte c) eingetragen.

Die berechneten Amplitudenverhältnisse stimmen in allen drei Fällen im Rahmen des Fehlerbalkens mit dem Experiment überein.

Tobin et al. /TKR82/ konnten ihre Meßergebnisse der $(\sqrt{2}x2\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur auch mit einer Mischung aus vierzähligen Lochplätzen beschreiben. Wie in dieser Arbeit, liefert dies einen besseren Fit der Daten, ist jedoch im Rahmen des Fehlerbalkens nicht zwingend einzuführen.

Auch eine Beimischung von Sauerstoffatomen in einem Brückenplatz ist mit dem experimentellen Fehler der SEXAFS-Messungen verträglich. Der mögliche Anteil ist jedoch kleiner als 25%.

### 5.3.4. NEXAFS-Untersuchungen an der $(\sqrt{2}x2\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur

An der $(\sqrt{2}x2\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100) wurden ebenfalls NEXAFS-Messungen an der Sauerstoff-K-Kante durchgeführt. Ein Vergleich dieser Spektren mit der $(\sqrt{2}x\sqrt{2})R45^{o}$-Struktur ist in Abbildung 5.9. dargestellt.

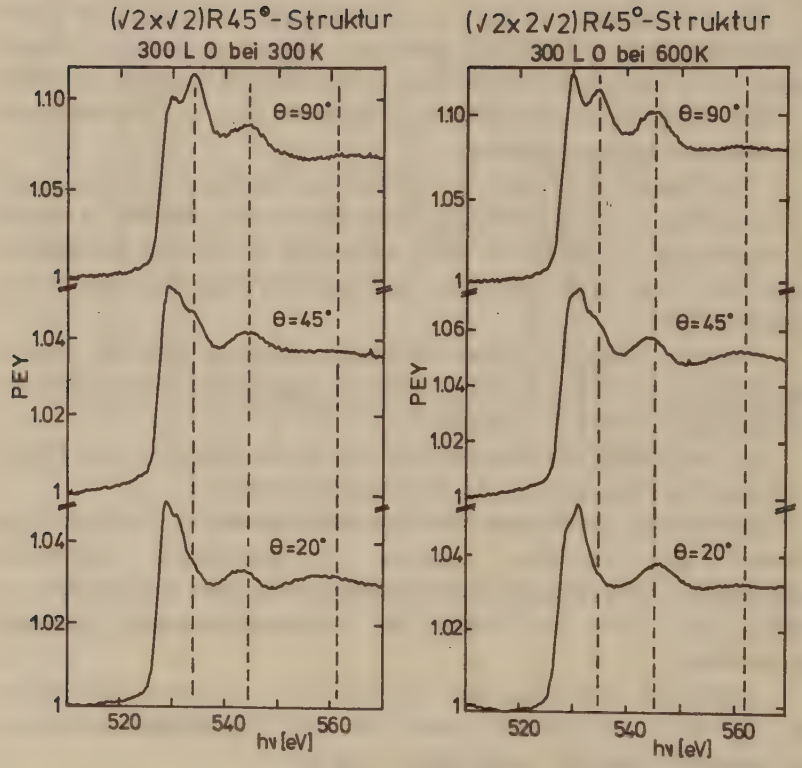



Abb. 5.9. Vergleich der experimentellen NEXAFS-Spektren der (√2x√2)R45°- und (√2x2√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf Cu(100)

Die Maxima bei 545 eV und 562 eV zeigen für beide Überstrukturen nur eine schwache Intensitätsvariation als Funktion des Polarwinkels θ. Der 'Peak' bei 535 eV zeigt die stärkste Winkelabhängigkeit und hat einen qualitativ ähnlichen Verlauf für beide Systeme. Die Höhe, normiert auf den Kantensprung J, ist bei der (√2x2√2)R45°-Struktur jedoch kleiner und die Lage um 1.5 eV zu höheren Photonenenergien verschoben.

Nach Vvedensky /Vve86/ ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment unter der Annahme ausschließlicher Adsorption im vierzähligen Lochplatz, aber mit unterschiedlichen vertikalen Höhen d. Eine genaue, quantitative Analyse erfordert wegen der großen Zahl der freien Parameter einen hohen Rechenaufwand und ist daher noch nicht durchgeführt worden.

Experimentell signifikante Unterschiede zwischen der kantenahen Struktur der (√2x√2)R45°- und (√2x2√2)R45°-Überstruktur gibt es auch innerhalb der ersten 5 eV oberhalb der Absorptionskante. Hier beobachtet man eine Doppelstruktur, deren Intensitätsverhältnisse als Funktion des Polarwinkels variieren. Außerdem unterscheiden sich die Intensitäten, bezogen auf den Kantensprung.

Für theoretische Rechnungen ist dieser Energiebereich nur schwer zugänglich, da nahe der Kante die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ansteigt und somit die endliche 'Cluster'-Größe Einfluß auf die Ergebnisse haben kann.

Zusammenfassend kann man über die Untersuchungen der (√2x√2)R45°- und (√2x2√2)R45°-Struktur von Sauerstoff auf der Cu(100)-Ebene mittels SEXAFS und NEXAFS folgendes sagen: Beide Strukturen lassen sich mit einer Adsorption des Sauerstoffs in einem vierzähligen Lochplatz erklären.

Die gemessene Bindungslänge, die bei der (√2x√2)R45°-Struktur 1.91 A beträgt, verkürzt sich nach weiterer Sauerstoffzugabe bei der (√2x2√2)R45°-Struktur auf 1.84 A.

Die Frage, ob bei der höheren Bedeckung eine Mischform von Adsorptionsplätzen vorliegt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Die SEXAFS- und NEXAFS-Ergebnisse sind jedoch dominiert von Sauerstoff im vierzähligen Lochplatz.

## 6. Untersuchungen der Reaktion von Sauerstoff mit der (110)- und (100)-Oberfläche der intermetallischen Verbindung $LaAl_2$

### 6.1. Zusammenfassung

Die intermetallische Verbindung $LaAl_2$ ist leicht oxidierbar. Bereits nach 0.5 L Sauerstoffzugabe ändert sich der Anstieg des Auger-Intensitätsverhältnisses von O zu La bzw. O zu Al. Dieser Wert geht einher mit dem Beginn der Inkorporation des Sauerstoffs. Im Auger-Spektrum werden durch den Sauerstoff chemisch verschobene Linien für Al und La beobachtet. Nach 0.5 L O ist das Intensitätsverhältnis zwischen verschobener und unverschobener Al-Linie 1:1. Der gleiche Effekt ist auch mittels Photoemission nachweisbar.

SEXAFS-Messungen an $LaAl_2$(100)- und $LaAl_2$(110)-Einkristallen unterscheiden sich weder in der Oszillationsfrequenz und damit im resultierenden Abstand, noch in der EXAFS-Amplitude. Die Nahumgebung des Sauerstoffs ändert sich also nicht. Dies gilt für Sauerstoffangebote von 0.5 L und 10 L.

Die SEXAFS-Analyse mit einer O-Al-Streuphase ergibt eine O-Al-Bindungslänge von 1.76(10)A, ähnlich der Chemisorption von Sauerstoff auf einer Al(111)-Ebene.

Testet man die Daten mit einer O-La-Phase, erhält man eine Bindungslänge, die um 0.8 A kleiner ist als eine typische O-La- Bindung von 2.42 A im $La_2O_3$.

Die Kristallstruktur von $LaAl_2$ ist so aufgebaut, daß die Al-Atome in Tetraedern angeordnet sind und eine feste Bindung untereinander haben. Die Tetraederflächen können als Teilflächen einer Al(111)-Oberfläche interpretiert werden. Daraus erklärt sich die Ähnlichkeit der SEXAFS-Ergebnisse zu O/Al(111).

Da die Al-Tetraederteilflächen in verschiedene Raumrichtungen orientiert sind, ergibt sich ein nahezu isotropes Verhalten in der EXAFS-Amplitude.

Messungen der photonenstimulierten Desorption zeigen, daß in $LaAl_2$ Wasserstoff gespeichert ist. An einer sauberen Probe erhält man bei Anregung der La-3d-Kante eine $H^+$-Ausbeute, die dem TEY folgt.

Bei Sauerstoffzugabe reagiert ein Teil mit dem Wasserstoff an der Oberfläche und bildet OH-Radikale. An der Sauerstoff-1s-Kante lassen sich $H^+$-, $O^+$- und $OH^+$-Ionen nachweisen. Die $H^+$- und $OH^+$-Desorption erfolgt durch den Knotek-Feibelmann-Mechanismus, während $O^+$ einer nicht resonanten Kontinuums- oder Mehrfachanregung folgt.

## 6.2. Einleitung

Seltene Erddialuminide $SEAl_2$ werden auf vielen physikalischen Gebieten untersucht, z.B.: Magnetismus, Katalyse, Valenzfluktuation usw. /Wal73, SWa80, GEy82/. Der Einfluß des Sauerstoffs auf diese Eigenschaften ist bisher kaum beachtet worden.

Als Prototyp zur Untersuchung der Reaktion von Sauerstoff mit $SEAl_2$-Oberflächen ist die Verbindung $LaAl_2$ gewählt worden. Lanthan und Aluminium sind praktisch beliebig mischbar. Stabile Verbindungen sind von $La_3Al$ bis $LaAl_4$ bekannt /Wal73, El165/.

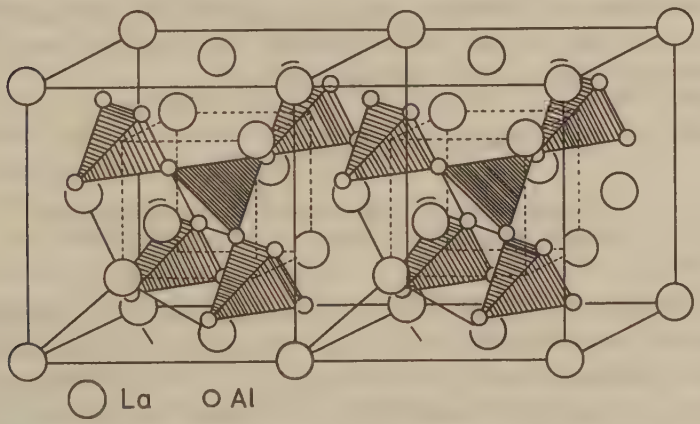



Abb. 6.1. Kristallstruktur der intermetallischen Verbindung $LaAl_2$

$LaAl_2$ ist eine spröde intermetallische Verbindung. Sie kristallisiert in der $MgCu_2$-Struktur /WGe60/ (Abb. 6.1.). Man kann sich diese Struktur zusammengesetzt denken aus einem Diamantgitter von La-Atomen und von Al-Tetraedern, deren Schwerpunkte auf den nicht bereits vom

Lanthan besetzten Würfelecken eines bcc-Untergitters halber Periodizität liegen.

Die polierten Oberflächen der $LaAl_2$-Einkristalle waren hochglänzend und veränderten ihr Reflektionsvermögen für das Auge innerhalb von drei Jahren nicht.

Die $LaAl_2$-Einkristalle wurden im UHV durch Beschuß mit 1 keV $Ar^+$ und 1 µA Probenstrom für 15 Minuten bei 300 °C gereinigt. Diese Temperatur wurde nach der Säuberung für weitere 3 Minuten gehalten. Während dieser Zeit findet eine Reorganisation der Oberfläche und der Oberflächenstöchiometrie statt.

An einer so behandelten $LaAl_2$(110)-Probe lassen sich schwache LEED-Reflexe auf einem hohen diffusen Untergrund nachweisen. Interpretiert man den zweiten beobachtbaren Reflex in der [001]-Richtung als (1,0)-Reflex, dann bestimmt sich daraus die Gitterkonstante zu ≈8 A. Dieses stimmt mit dem von Elliot /El165/ für die 'Bulk'-Gitterkonstante angegebenen Wert von 8.149 A überein.

Bei Zugabe von Sauerstoff nimmt die Intensität des Untergrundes zu und es sind keine Reflexe mehr beobachtbar. Es liegt also keine langreichweitige Ordnung der Oberflächenstruktur vor.

## 6.3. Experimentelle Ergebnisse

### 6.3.1. Untersuchungen mittels Auger-Elektronspektroskopie und Photoemission

Abbildung 6.2. zeigt die Reaktivität von $LaAl_2$ mit Sauerstoff. In der halblogarithmischen Darstellung zeigen die Sauerstoff-Metall-Auger-Verhältnisse einen geraden Anstieg bis zu 0.5 L Sauerstoffangebot. Bei diesem Wert ändert sich die Steigung, die für $O/Al_{LVV}$ bis zum Ende des experimentell untersuchten Bereichs konstant bleibt. Das Auger-Intensitätsverhältnis $O/La_{MNN}$ und $O/La_{NOO}$ zeigt ab 10 L Sauerstoffzugabe Abweichungen vom linearen Verhalten.

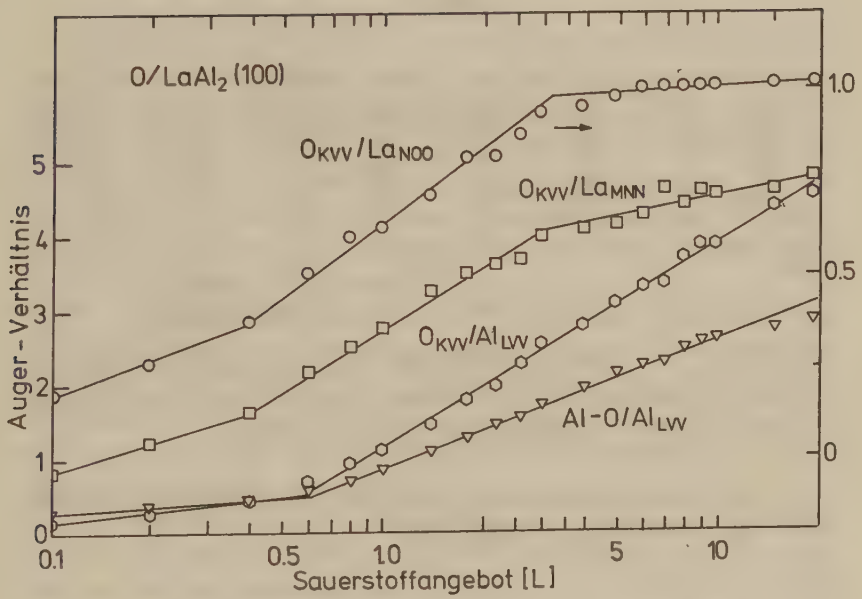



Abb. 6.2. Auger-Verhältnisse als Funktion des Sauerstoffangebots für die $LaAl_2$(100)-Ebene. Die Kurven für $LaAl_2$(110) unterscheiden sich im Rahmen des Meßfehlers nicht.

Eine Besonderheit ist die chemisch verschobene Al-Auger-Linie, die in Abb. 6.2. mit Al-O bezeichnet ist. Sie ist ein Al-2p - O-2s - VB interatomarer Auger-Übergang. Das Intensitätsverhältnis dieser Linie zum $Al_{LVV}$-Übergang folgt exakt dem $O/Al_{LVV}$-Kurvenverlauf. Nach einem Sauerstoffangebot von 0.5 L sind beide Linien gleich intensiv, d.h. die Hälfte der Al-Atome ist durch Sauerstoff beeinflußt.

In Abbildung 6.3. sind Auger-Spektren der sauberen Oberfläche als Funktion der Probentemperatur dargestellt. Bei 300° C ändert sich das Intensitätsverhältnis der Aluminium- zu Lanthan-Linien abrupt, während es unterhalb und oberhalb dieses Wertes im Rahmen des experimentellen Fehlers konstant bleibt.

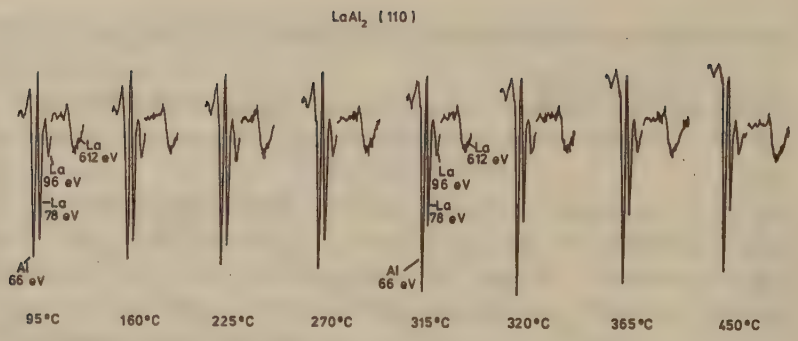



Abb. 6.3. Temperaturabhängige Auger-Spektren einer sauberen $LaAl_2$(110)-Probe. Bei einer Temperatur von 300°C ändert sich die Oberflächenstöchiometrie zugunsten einer Al-reichen Phase.

Die Temperaturabhängigkeit einer mit 200 L Sauerstoff dosierten Probe ist in Abbildung 6.4. dargestellt.

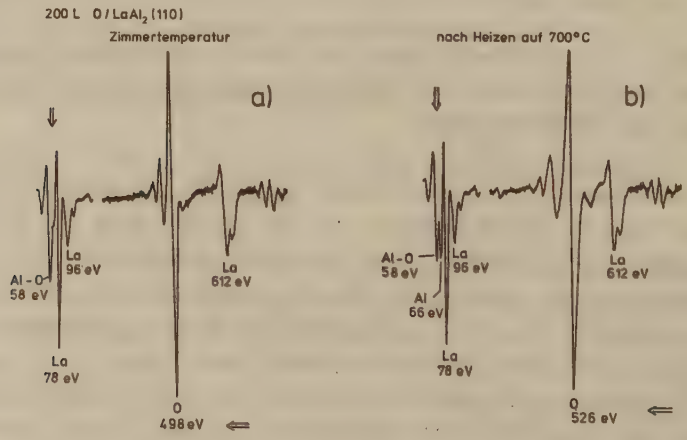



Abb. 6.4. Temperaturabhängige Auger-Spektren einer $LaAl_2$(110)-Probe. Die Sauerstoffbelegung in a) erfolgte bei Zimmertemperatur. Nach Heizen dieser Probe auf 700°C ergibt sich Spektrum b).

Spektrum a) der Abb. 6.4. ist nach der Sauerstoffbelegung bei Zimmertemperatur aufgenommen worden. Nach Erwärmung auf 700 °C erhält man Spektrum b). Das Anwachsen der Al-Linie bei 66 eV zeigt, daß die Bindung des Sauerstoffs an die Al-Atome zum Teil gelöst wird und Aluminium wieder in seinen metallischen Charakter übergeht. Gleichzeitig kann man eine Verschiebung des Sauerstoff-Überganges von 498 eV auf 526 eV beobachten. Der Sauerstoff geht während des Heizens offensichtlich eine neue chemische Bindung ein.

Photoemissionsmessungen am Al-2p-Niveau der sauberen $LaAl_2$-Probe als Funktion der Photonenenergie belegen das Vorhandensein von Al-Atomen in der obersten Atomlage des Substrats. Die Elektronenverteilungskurve (EDC) des Spin-Bahn-aufgespaltenen Al-2p-Dubletts setzt sich aus einem 'Bulk'-Signal und einem Oberflächensignal, das nur um etwa 0.1 eV verschoben ist, zusammen.

Da eine Änderung der Photonenenergie eine Änderung der kinetischen Energie der Elektronen und damit ihrer Austrittstiefe bewirkt, kann man die relative Zusammensetzung des resultierenden Signals variieren und so die einzelnen Beiträge separieren.

Als Funktion des Sauerstoffangebotes läßt sich am Al-2p-Niveau eine zusätzliche, chemisch verschobene Linie beobachten. Wie in Abbildung 6.5. gezeigt wird, ist die Größe der Verschiebung von der Sauerstoffmenge abhängig. Nach einer Dosierung von 0.5 L Sauerstoff beträgt sie 1.9 eV und wächst bis auf 2.4 eV bei 10 L an.

Die Zusatzlinie ist bei höheren Bedeckungen nicht als einzelne Linie interpretierbar, sondern ist eine inhomogene Überlagerung mehrerer Einzellinien. Die Intensitäten der verschobenen und unverschobenen Linie sind bei 0.5 L O gleich. Auch nach Dosierung von 10 L Sauerstoff bleibt ein restliches Signal der unverschobenen Al-2p-Linie erhalten.

Auch am La-5p-Niveau wächst mit dem Sauerstoffangebot eine chemisch verschobene Linie heraus. Bereits nach Zugabe von 0.5 L O setzt sich das beobachtete Spektrum, wie in Abbildung 6.6. dargestellt, aus einer Überlagerung des Signals der sauberen Probe und der zusätzlichen Linie zusammen. Nach 10 L O ist nur noch das chemisch verschobene Signal beobachtbar. Die maximale Verschiebung bei 10 L beträgt 1.6 eV.

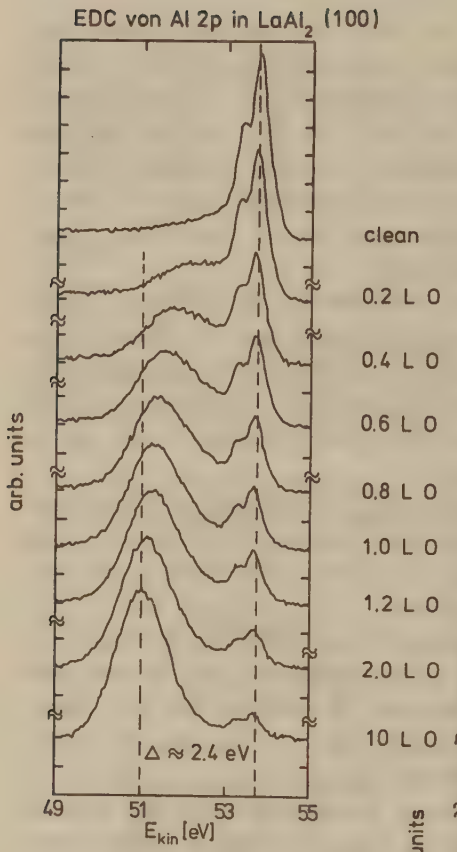
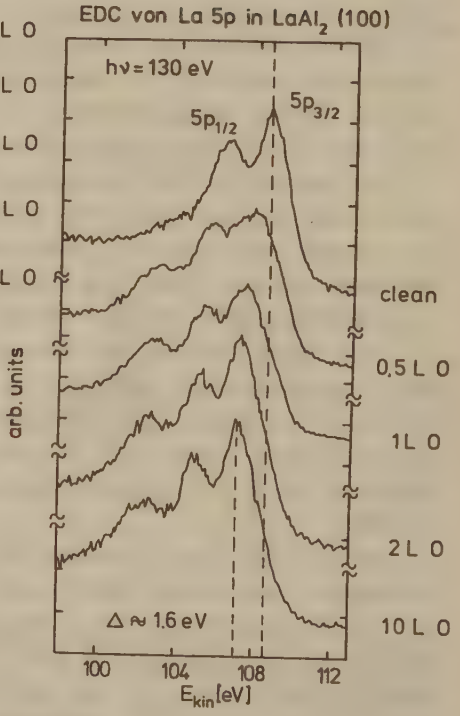



Abb. 6.5.
Photoemission am Al-2p-Niveau bei einer Photonenenergie von 130 eV. Nach Angebot von 10 L O ist der Kristall nahezu in der gesamten Austrittstiefe der Elektronen durchoxidiert.

---




---

Abb. 6.6.
Photoemissionsspektren des La-5p-Niveaus als Funktion des Sauerstoffangebotes. Die Struktur bei 103 eV läßt sich dem O-2s-Niveau zuordnen.

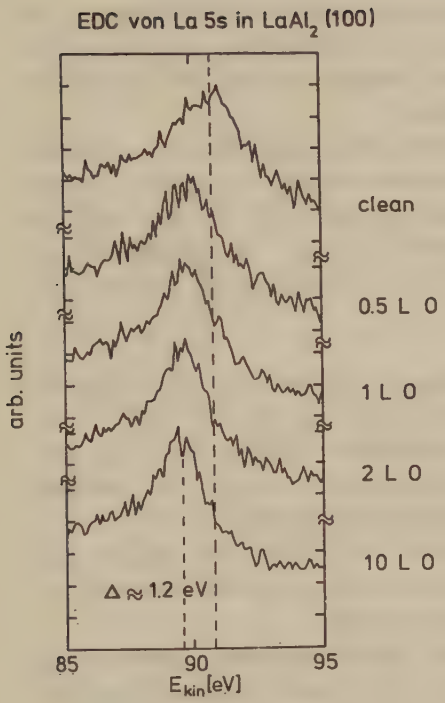



Abb. 6.7.
Photoemissionsspektren des La-5s-Niveaus als Funktion des Sauerstoffangebotes. Die Photonenenergie beträgt 130 eV. Die Spektren sind nicht um Änderungen der Austrittsarbeit korrigiert.

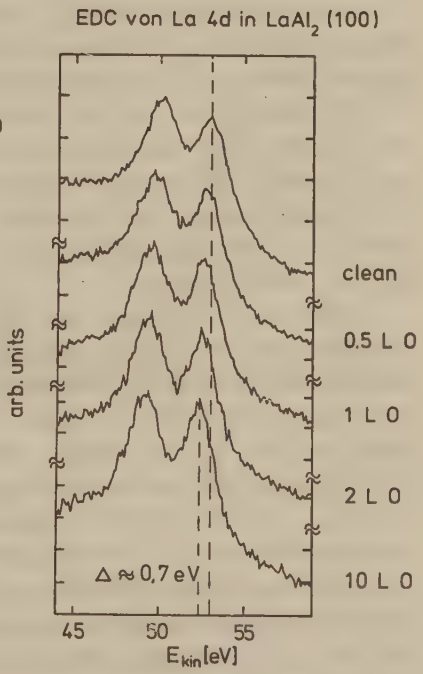



Abb. 6.8.
Photoemissionsspektren des La-4d-Niveaus als Funktion des Sauerstoffangebotes. Das Dublett ist qualitativ übereinstimmend mit dem des La-Metalls. Die Photonenenergie beträgt 160 eV.

Auch das La-5s- und La-4d-Niveau zeigen diese Änderungen als Funktion des Sauerstoffangebotes, wie in Abbildung 6.8. und 6.9. dargestellt ist. Die Verschiebungen betragen bei 10 L O 1.2 eV für das La-5s- und 0.7 eV für La-4d-Niveau.

Alle Spektren sind nicht für Energieänderungen durch die Variation der Austrittsarbeit während der Sauerstoffbelegung korrigiert. Aus der Position der "metallartigen" Al-2p-Linie bei 66 eV in Abbildung 6.5. kann die Änderung der Austrittsarbeit zu 0.1-0.2 eV bestimmt werden. Die Intensitäten sind auf die Zählrate der Basislinie bei höheren kinetischen Energien normiert.

### 6.3.2. SEXAFS-Untersuchungen an $LaAl_2$(110) und $LaAl_2$(100)

Es wurden SEXAFS-Spektren für senkrechten Photoneneinfall, für 30°-Einfall, für 0.5 L und 10 L Sauerstoffangebot und für zwei verschiedene Substratebenen, die (110)- und (100)-Ebene aufgenommen.

Alle SEXAFS-Spektren unterscheiden sich weder in der Oszillationsperiode noch in der Amplitude. Dies ist ein Indiz dafür, daß sich die lokale Umgebung der Sauerstoffatome nicht ändert.

Der Kantensprung, der ein Maß für die Sauerstoffmenge innerhalb der untersuchten Schichtdicke ist, ändert sich dabei allerdings von 16% bei 0.5 L auf 40% bei 10 L.

Abbildung 6.10. zeigt das PEY-Spektrum von 10 L Sauerstoff auf $LaAl_2$(100). Die Analyse der Spektren mit einer experimentell von Stöhr /Stö85/ zu $3.83-0.74 \cdot k \cdot A$ bestimmten Streuphase von $\alpha$-$Al_2O_3$-Pulver, ergibt eine Bindungslänge von 1.76(10) A. Mit einer theoretischen O-La-Phase von Teo et al. /TLe79/ erhält man eine Bindungslänge von 1.5-1.6 A und mit einer experimentellen Phase vom $Er_2O_3$ oder $Yb_2O_3$ /Stö85/ 1.7 A. Dies ist 0.8 A kleiner als ein typischer Sauerstoff-Lanthan-Abstand von 2.42 A im $La_2O_3$ und kann somit ausgeschlossen werden.

Aus dem Abfall der EXAFS-Amplitude A(k) mit wachsendem k kann nicht auf den Rückstreuer geschlossen werden, da A(k) von Lanthan erst oberhalb von 8 $A^{-1}$ einen vom Aluminium verschiedenen Verlauf zeigt und der SEXAFS-Bereich durch das La-3d-Niveau bei 835 eV auf etwa 7.5 $A^{-1}$ begrenzt ist.

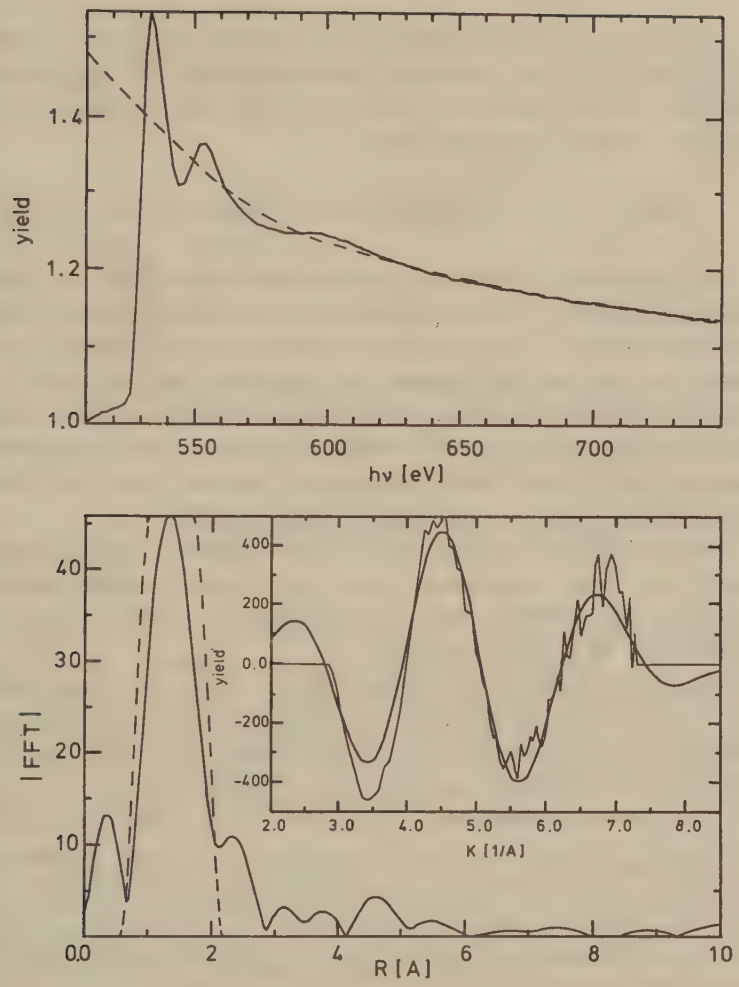



Abb. 6.10. SEXAFS-Spektrum von 10 L O auf $LaAl_2$(100). Im unteren Teilbild ist die Fourier-Transformation des Spektrums dargestellt. Die glatte Funktion im Nebenbild ist die Rücktransformation der Daten mit der gestrichelt eingezeichneten Filterfunktion. Durch die La-3d-Substratkante ist der EXAFS-Bereich auf 7.5 $A^{-1}$ eingeschränkt.

Ein Vergleich der EXAFS-Amplitude mit dem $\alpha$-$Al_2O_3$-Standard, ergibt nach Gleichung (9) eine effektive Koordinationszahl $N^*$ von 4.2(1.0). Dabei ist für den Standard ein $N^*$ von 6 bei einem mittleren O-Al-Abstand von 1.915 Å angenommen worden.

### 6.3.3. Photonenstimulierte Desorption an $LaAl_2(100)$

Bei der durch Photonen stimulierten Desorption (PSD) von Atomen oder Molekülen wird die Desorptionsrate bei Anregung einer Absorptionskante des Substrats oder Adsorbats untersucht. Nach Knotek et al. /KFe78/ ist eine mögliche Ursache der Desorption die Teilnahme eines bindenden Elektrons an einem Auger-Zerfall. Dadurch wird die Bindung an das Substrat gelöst und das Adsorbat desorbiert. Bei diesem Mechanismus ist ein Einsetzen der Desorption zu erwarten, sowie die Photonenenergie groß genug ist, den Auger-Prozeß zu starten.

In dem Redhead-Menzel-Gomer-Modell /Red64, MGo64/ wird das bindende Elektron in einen antibindenden oder ungebundenen Zustand angeregt. Dadurch wird das effektive Potential zwischen dem Adsorbat und Substrat abstoßend und das Adsorbat desorbiert.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß das Aufbrechen einer Bindung nicht ausreicht, um das Adsorbat zu desorbieren. Dann sind zusätzliche Anregungen des Adsorbats oder Substrats notwendig, bevor die Desorption einsetzt (Mehrfach-Anregungen, Jaeger et al. /JTS82/).

Die Desorptionmessungen am $LaAl_2(100)$ wurden mit einem Massenspektrometer (QX-200 der Fa. VG) durchgeführt. Dabei wurden als Funktion der Photonenenergie verschiedene Kanten des Substrats und Adsorbats angeregt und die Desorptionsrate oder deren Änderung registriert. Das Massenspektrometer war in Richtung des $\vec{E}$-Vektors der einfallenden Synchrotronstrahlung montiert, so daß die in Richtung der Probennormalen desorbierenden Ionen bei streifendem Photoneneinfall vom Massenspektrometer nachgewiesen werden konnten.

Um zu testen, welche Ionen PSD-aktiv sind, wurde ein Massenspektrum mit weißem Synchrotronlicht (nullte Ordnung) aufgenommen (Abb. 6.11).

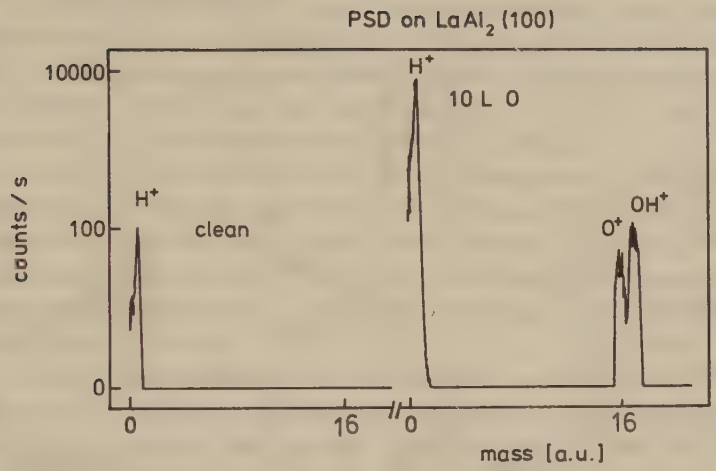



Abb. 6.11. Photoionenausbeute bei Bestrahlung mit weißem Synchrotronlicht.

Bereits auf der sauberen $LaAl_2$-Probe konnten $H^+$-Ionen nachgewiesen werden. Ihre Ausbeute folgt dem 'Total Electron Yield' (TEY). Nach Zugabe von 10 L Sauerstoff steigt die $H^+$-Ionenausbeute um zwei Größenordnungen an. Gleichzeitig wird die Desorption von $O^+$- und $OH^+$-Ionen beobachtet. Offensichtlich reagiert der Sauerstoff sofort mit dem im Volumen gelösten Wasserstoff zu OH.

In einem weiteren Experiment wird das Desorptionsverhalten an verschiedenen Absorptionkanten mit der Gesamtelektronenausbeute verglichen. In Abbildung 6.12. sieht man, daß bei Anregung des La-3d-Substratniveaus alle Ionenausbeuten dem TEY folgen.

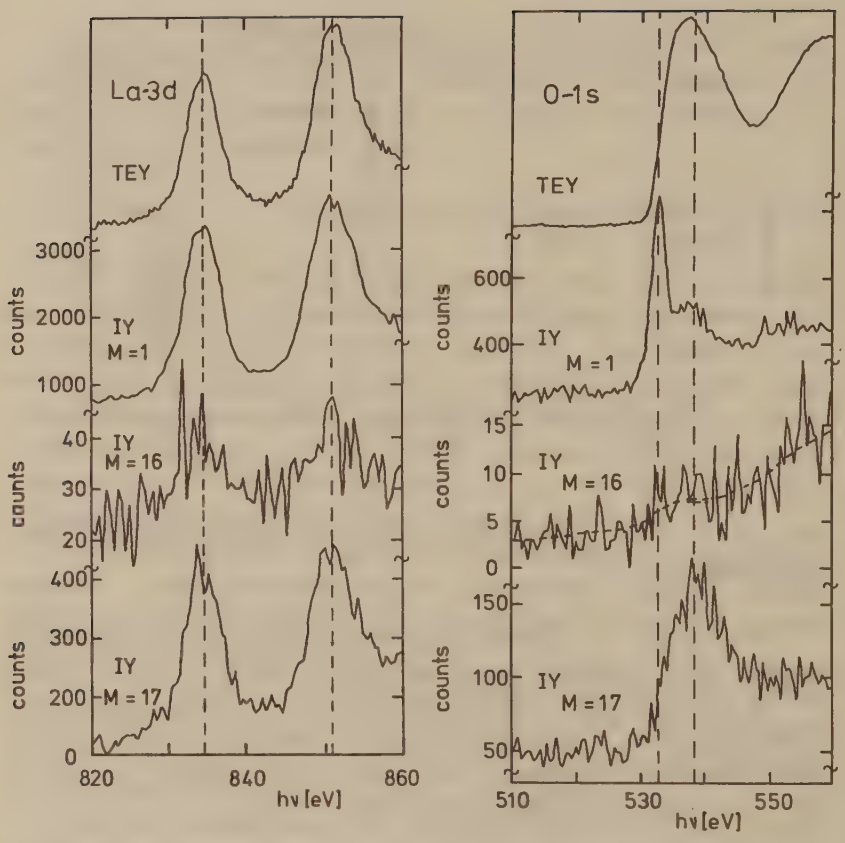



Abb. 6.12. PSD-Ausbeute von 10 L O auf $LaAl_2(100)$ an der La-3d-Substrat- und der O-1s-Adsorbatschwelle. Die Al-3s-, und Al-2p-Kanten konnten wegen Überlagerung von La-Strukturen und die Al-1s-Kante wegen mangelndem Photonenfluß nicht untersucht werden.

Verwendet man allerdings Elektronen der gleichen Energie als Anregungsquelle (ESD: 'Electron Stimulated Desorption'), ist keine Änderung der Desorptionsrate beobachtbar. Die Ionenausbeute unterhalb der Kante ist bereits so groß, daß die Änderung nicht nachgewiesen werden kann.

Dies bedeutet, daß alle Elektronen oberhalb einer Mindestenergie zur Desorption führen können. Da an der La-3d-Kante eine große Zahl von Elektronen durch den Auger-Zerfall und seine Folgeprozesse erzeugt wird, erklärt sich die direkte Kopplung an den TEY. Der gleiche Effekt tritt an allen beobachteten La-Substratkanten auf.

Eine andere mögliche Erklärung ist ein interatomarer Auger-Zerfall. Dabei wird das aus dem Lanthan herausgeschlagene Elektron aus einer bindenden Schale des Adsorbatatoms oder -moleküls aufgefüllt. Dieser Prozeß wurde von Treichler /Tre85/ zur Beschreibung der charakteristischen $CO^+$-Schwelle von CO/Cu(100) bei der Anregung des Cu-2p-Niveaus herangezogen.

Bei Anregung des Sauerstoff-1s-Adsorbatniveaus bei 532 eV sind Unterschiede zwischen dem Desorptionsverhalten der verschiedenen Spezies zu beobachten. In Abbildung 6.12. sieht man bei der $H^+$-Ausbeute eine scharfe Resonanz an der Absorptionskante. Ihr Anstieg fällt mit dem Einsetzen des TEY zusammen.

Dies läßt sich durch eine Bindung des OH-Moleküls an das Substrat über den Sauerstoff erklären. Die Photonenenergie, bei der die scharfe Linie beobachtet wird, ist gerade groß genug, die Folgeprozesse anzuregen, die die intramolekulare Bindung aufbrechen und somit die Desorption des Wasserstoffs bewirken. Die Bindung des Sauerstoffs an das Substrat bleibt dabei erhalten.

Es kann sich bei der scharfen Resonanz jedoch auch um eine Minoritätsspezies handeln, die mittels TEY nicht nachgewiesen wird.

Die $OH^+$-Ausbeute folgt dem TEY. Da der erste Anstieg der Ionenausbeute für $H^+$ und $OH^+$ mit dem Anstieg der Gesamtelektronenausbeute zusammenfällt, erfolgt die Desorption durch den Knotek-Feibelmann-Mechanismus.

Der $O^+$-Yield zeigt ab 530 eV einen gleichmäßigen Anstieg in der Desorptionsrate. Durch Mehrfachanregungen bedingte Stufen wurden nicht beobachtet, sind aber durch das geringe Signal-Rausch-Verhältnis auch nicht auszuschließen. Die $O^+$-Desorption folgt somit einer nicht resonanten Kontinuums- oder Mehrfachanregung.

## 6.4. Diskussion

Die saubere $LaAl_2$-Oberfläche zeigt nur ein sehr schwaches LEED-Bild. Die daraus bestimmte Gitterkonstante ist ein Indiz dafür, daß die Oberfläche durch den 'Bulk' bestimmt ist, und nicht eine "makroskopische" Segregation des Aluminiums an die Oberfläche vorliegt. Die Photoemissionsdaten zeigen, daß die äußerste Atomlage Aluminium enthält. Der Anteil von Al-Atomen in der obersten Lage ist von der thermischen Behandlung der Probe abhängig.

Beim Reinigen der Probe durch $Ar^+$-Beschuß wird die Struktur gestört und auch die Stöchiometrie verändert. Da die Masse des Al nur 44% der Masse des La beträgt, ist die Sputterrate, die vom Impulsübertrag auf das abzutragende Ion abhängt, für Aluminium höher und die Oberflächenkonzentration des Aluminiums verringert sich.

Durch thermische Behandlung wird dies wieder ausgeglichen. Bei einer Temperatur von 300°C wandern Al-Atome an die Oberfläche. Dieser Prozeß findet bis zu einem stabilen Al/La-Mischungsverhältnis und damit Auger-Intensitätsverhältnis statt. Diese Stöchiometrie wird durch weiteres Erwärmen nicht verändert. Nur von einer so behandelten Probe waren LEED-Reflexe beobachtbar und alle Messungen wurden an solchen Proben durchgeführt.

Der hohe Untergrund beim LEED ist ein Hinweis dafür, daß die Oberfläche nicht vollständig langreichweitig geordnet ist.

Die Adsorption von Sauerstoff erfolgt langreichweitig ungeordnet, da oberhalb von 0.5 L O keine LEED-Reflexe mehr beobachtbar sind. Die Erhöhung der Untergrundintensität kann durch eine ungeordnete Adsorbatschicht oder durch eine beginnende Umordnung der Substratatome erklärt werden. Eine Umordnung ist bei einem Sauerstoffangebot von 10 L sehr wahrscheinlich, da die mittels Photoelektronen Spektroskopie gemessene Schichtdicke der Probe von etwa 20 A nahezu vollständig oxidiert ist.

Eine maximale Eindringtiefe des Sauerstoffs läßt sich aus der zur Probenreinigung benötigten Sputterzeit abschätzen. Nimmt man eine Sputterrate von 10 A pro Minute an /Cza75/, so erhält man eine maximale Schichtdicke von weniger als 150 A. Dies entspricht etwa 20 Gitterkonstanten.

Ein so weites Eindringen des Sauerstoffs erklärt sich aus der Struktur des $LaAl_2$. Die La- und Al-Atome bilden ein festes Untergitter, bei dem sich Atome verschiedener Sorte nicht berühren. Der Zwischenraum von etwa 0.5 A zwischen Al- und La-Atomen, der sich aus der Gitterstruktur bei Verwendung metallischer Radien von Pauling /Pau68/ berechnet, stellt eine ausgezeichnete Progressionsrichtung dar.

Diese Interpretation wird durch den Nachweis sterischer Effekte in der Systemfolge $UNi_5$, $UCu_5$ und $UPt_5$ von Sarma et al. /SHC85/ unterstützt. In ihrer Arbeit wird die Oxidation dieser Verbindungen untersucht. Die Autoren finden eine Kopplung des Oxidationsvermögens an die Urandiffusion und -Segregation, deren Stärke an interatomare Zwischenräume zwischen den Atomen der 4d-Elemente gekoppelt ist.

Die SEXAFS-Spektren von Sauerstoff auf $LaAl_2$ zeigen eine starke Ähnlichkeit zu chemisorbiertem Sauerstoff auf Al(111). Stöhr et al. /SJB80/ und Norman et al. /NBJ81/ erhalten für die O-Al-Bindungslänge einer mit 50 L Sauerstoff dosierten Al(111)-Probe einen Wert von 1.76(3) A. Dies ist identisch mit dem Ergebnis dieser Arbeit von 1.76(10) A für $LaAl_2$.

Für polykristallines, oxidiertes Aluminium sind von Norman et al. /NBJ81/ mittels SEXAFS Bindungslängen von 1.85-1.88 A bestimmt worden, und für $\alpha$-$Al_2O_3$ beträgt nach Wyckoff /Wyc64/ der mittlere O-Al-Abstand 1.915 A.

Die Chemisorption von O auf Al(111) erfogt auf einem dreizähligen Lochplatz 0.6A oberhalb der 1. Atomlage /NBJ81/. Die Al-Atome haben dabei einen Abstand von 2.86 A untereinander.

Die Tetraederflächen im $LaAl_2$ haben mit 2.88 A nahezu die gleiche Kantenlänge wie die Al-Dreiecke der Aluminium-(111)-Ebene. Daher kann man sie als Teilflächen einer Al(111)-Ebene interpretieren. Auch der Abstand zwischen erster und zweiter Atomlage beim Al(111) von 2.34 A, findet sich in der Höhe der Al-Tetraeder im $LaAl_2$ von 2.35 A wieder.

Die Chemisorption von Sauerstoff oberhalb einer Tetraederfläche erfolgt in einer Höhe von 0.58A mit einer Koordinationszahl von 3. Durchdringt der Sauerstoff die Al-Tetraederfläche, dann kann er in einer vierzähligen Koordination im Zentrum des Tetraeders gebunden werden. Der O-Al-Abstand beträgt für diesen Fall ebenfalls 1.76 A.

Die gleiche lokale Nahumgebung ist für 50 L Sauerstoff auf Al(111) nach Erhitzen des Kristalls auf 200°C beobachtet worden /NBJ81/.

Die Photoemissionsspektren an den verschiedenen Niveaus des Lanthans und Aluminiums zeigen durch den Sauerstoff induzierte, chemisch verschobene Linien. Die Stärke der Verschiebung und die Kurvenform der zusätzlichen Linien sind für Lanthan und Aluminium unterschiedlich. Während die La-Spektren sich, zwar verschoben, jedoch in der Linienbreite nach Dosierung von 10 L Sauerstoff reproduzieren, ist die chemisch induzierte Al-2p-Linie erheblich verbreitert. Sie muß als eine inhomogene Überlagerung verschiedener Einzellinien interpretiert werden, d.h. die Al-Atome unterscheiden sich in ihrer Nahumgebung bezüglich des Sauerstoffs.

In dem vorgeschlagenen Strukturmodell können maximal fünf Sauerstoffatome an einen Al-Tetraeder gebunden werden. Drei Sauerstoffatome haben dabei auch Kontakt zu je einem Lanthanatom. Die verschobene und verbreiterte Al-2p-Linie resultiert in diesem Modell aus Al-Atomen mit unterschiedlicher Sauerstoffkoordination.

Es wurde die Reaktion von Sauerstoff mit der intermetallischen Verbindung $LaAl_2$ untersucht. Dazu wurden LEED-, AES-, PES-, SEXAFS- und PSD- Messungen an der $LaAl_2$(110)- und $LaAl_2$(100)-Ebene durchgeführt. Die beobachtete Reaktionsfreudigkeit der $LaAl_2$-Oberflächen mit Sauerstoff konnte durch die Gitterstruktur der intermetallischen Verbindung erklärt werden. Die Gleichheit der O-Al-Bindungslängen von O/$LaAl_2$ und O/Al(111) konnte auf strukturelle Ursachen zurückgeführt werden. Die Oberfläche passiviert sich, in Analogie zum reinen Aluminium, durch einen dünnen Oxidfilm.

# 7. Untersuchungen der Reaktion von Sauerstoff mit der (110)- und (100)-Oberfläche der intermetallischen Verbindung $LaB_6$

## 7.1. Zusammenfassung

Die (110)- und (100)-Ebene von $LaB_6$ ist temperaturstabil und setzt sich an der Oberfläche stöchiometrisch zusammen. Die Komposition wird bei der Chemisorption von Sauerstoff nicht geändert.

Aus der (1x1)-LEED-Überstruktur der (100)-Ebene ist erkennbar, daß sich nach Zugabe von 20 L Sauerstoff eine Bedeckung von einer Monolage ergibt.

Die SEXAFS-Ergebnisse an der $LaB_6$(110)-Ebene lassen sich mit einer Bindung des Sauerstoffs an Boratome erklären. Die Bindungslänge ergibt sich zu 1.68(15) A. An der $LaB_6$(100)-Ebene ist kein SEXAFS-Signal nachweisbar.

Die Chemisorption von Sauerstoff zeigt nur geringen Einfluß auf die Photoemissionsspektren der B-1s-, La-Sp-, und La-4d-Niveaus. Eine Oxidation der Probe durch Zugabe von 2000 L Sauerstoff bei 1100 K ergibt eine Intensität von 20% in einer chemisch verschobenen B-1s-Linie und 100% Intensität in den verschobenen La-Linien. An dem La-4d-Niveau wird eine graduelle Entwicklung von einer Mischstruktur zu einem reinen, aufgespaltenen Dublett eines $La^{3+}$-Ions beobachtet.

## 7.2. Einleitung

$LaB_6$ wird bei der Herstellung von Glühfäden zur Elektronenerzeugung wegen seiner geringen Austrittsarbeit verwandt. Die Verbindung birgt drei verschiedene Bindungstypen in sich: eine starke, kovalente Bindung zwischen den Boratomen, eine metallische Bindung zwischen den Lanthanatomen und eine ionische zwischen B- und La-Atomen.

Die Wirkung von Sauerstoff auf $LaB_6$ ist wichtig für die Beurteilung der Eigenschaften als Elektronenemitter. Sauerstoff erhöht die Austrittsarbeit und erniedrigt damit die Elektronenausbeute.

Die Oberflächenzusammensetzung der $LaB_6$-Proben ist nach Untersuchungen von Storms et al. /SMu78/ stöchiometrisch. Das Verhältnis 1:6 von Lanthan- zu Boratomen an der Oberfläche wurde sogar an einer Probe

beobachtet, deren Volumen eine Zusammensetzung von 1:5.6 besaß /SMu78/.

Die Stabilität der Oberfläche zeigt sich auch bei Wärmebehandlung. Im Temperaturbereich von 300 K bis 1800 K ändert sich die Struktur nicht. Dies ist eine Folge des stabilen Borgerüstes in dem die La-Atome lokalisiert sind. Temperaturabhängige LEED-Messungen von Aono et al. /ANO79/ zeigen einen drastischen Anstieg der thermischen Bewegung der La-Atome ab 1000 K. Dies führt jedoch nicht zum Aufbrechen der B-La-Bindung.

An der sauberen $LaB_6$(100)-Probe kann man ein scharfes (1x1)-LEED-Bild beobachten. Bei einem Sauerstoffangebot von 2 L und 20 L bleibt die (1x1)-Struktur der (100)-Ebene erhalten. Die Adsorption erfolgt geordnet. Der Streuuntergrund beim LEED nimmt nicht zu.

Nach Nishitani et al. /NAT80, NOA82/ rekonstruiert die (110)-Ebene und zeigt eine (2x1)-Überstruktur. Diese wurde jedoch von Swanson et al. /SGD81/ und in dieser Arbeit nicht beobachtet.

Nach Dosierung von 20 L Sauerstoff können an der $LaB_6$(110)-Ebene, wegen der starken Zunahme des Untergrundes, keine LEED-Untersuchungen mehr durchgeführt werden.

Charakteristisch für $LaB_6$-Oberflächen sind die 'dangling bonds' (DB), die von den nicht abgesättigten Valenzen der stark kovalenten B-B-Bindung stammen. Mittels 'Ultraviolett Photoemissions Spectroscopy' (UPS) wurde von Aono et al. /ATB77/ ein Oberflächenband, das von den DB gebildet wird, auf der (100)-Ebene beobachtet. Eine Sauerstoffzugabe von 1.4 L führt zum Verschwinden dieses Oberflächenzustandes.

Die Adsorption von Sauerstoff führt auf beiden Ebenen bei der gleichen Dosierung zur Sättigung des O/La- bzw. O/B-Augerverhältnisses. Entsprechend der (1x1)-Überstruktur beim LEED der (100)-Ebene korrespondiert diese Beckung zu einer Monolage. In Abb. 7.1. sind zusätzlich zu den O/Substrat-Signalen auch die Verhältnisse der Substratlinien untereinander eingetragen. Die Konstanz des $La_{NOO}/La_{MNN}$-Verhältnisses ist ein Indiz dafür, daß sich die Oberflächenzusammensetzung unter Sauerstoffadsorption nicht ändert.

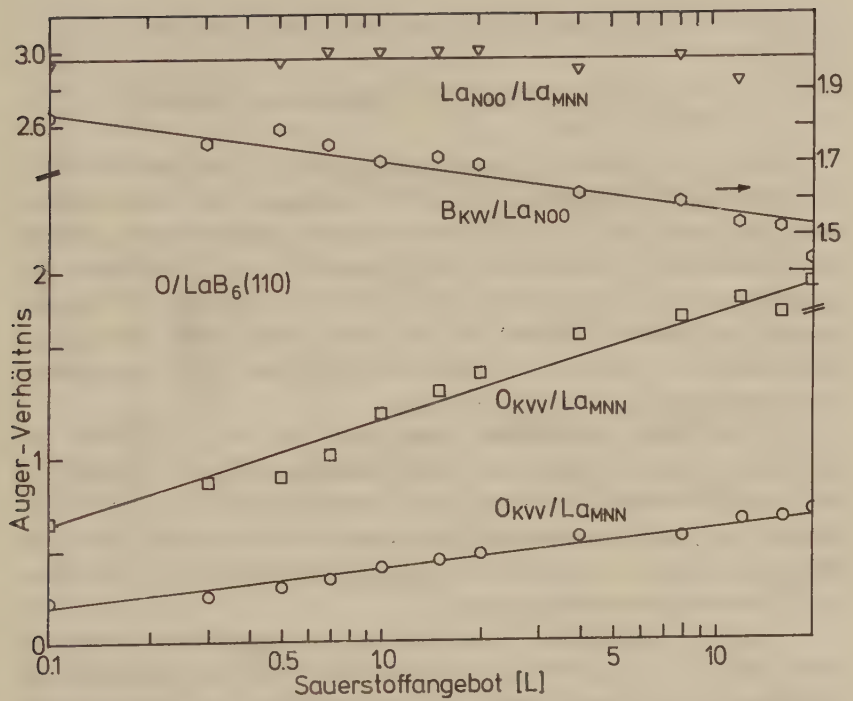



Abb. 7.1. Auger-Verhältnisse als Funktion des Sauerstoffangebotes. Für die $LaB_6(100)$-Ebene erhält man qualitativ identische Kurven. Da die absoluten Verhältnisse bei 20 L Sauerstoff übereinstimmen, ist der Bedeckungsgrad gleich.

Bei Wärmebehandlung der belegten Proben ändert sich die Feinstruktur der B-, und La-Auger-Linien. Dies läßt sich nach Goldstein et al. /GSz78/ als eine Umlagerung der Sauerstoffbindung vom Bor an das Lanthan interpretiert.

## 7.3. Experimentelle Ergebnisse der Messungen an $LaB_6$

### 7.3.1. SEXAFS- und NEXAFS-Untersuchungen und Diskussion

Die Proben wurden vor jeder Meßserie durch $Ar^+$-Beschuß bei 600 K gereinigt und anschließend bei etwa 1300 K getempert. Es wurden SEXAFS-Messungen an der $LaB_6$(110)- und $LaB_6$(100)-Ebene mit Sauerstoffangeboten von 2 L und 20 L durchgeführt. Das Ergebnis für die (110)-Ebene bei einem Polarwinkel von $\theta=90^o$ ist im oberen Teil von Abb. 7.2. dargestellt. Die EXAFS- Amplitude ist nur sehr gering. Durch den großen Kantensprung von 20% ist es jedoch möglich, für diese Orientierung eine zuverlässige Analyse durchzuführen.

Mit einer theoretischen Phase nach Teo et al. /TLe79/ von $\phi(k)=3.36-0.85\cdot k\cdot A$ erhält man eine Bindungslänge von 1.68(15) A. Die Verwendung einer experimentellen Streuphase des $B_2O_3$ ist nicht möglich, da die O-B-Bindungslänge bei dieser Kristallstruktur durch die Verflechtung zweier unterschiedlich großer Tetraederstrukturen zwischen 1.31 A und 2.12 A variiert /Wyc64/.

Bei einem Polarwinkel von $45^o$ reicht das Signal-Rausch-Verhältnis nicht mehr für eine Analyse der Daten aus. Die geringe Größe der Amplitude ist ein Indiz dafür, daß der Rückstreuer in diesem System Bor ist, da das theoretische Rückstreuvermögen der La-Atome in der Mitte des EXAFS-Bereichs ($k=5A^{-1}$) 5 mal größer ist.

Wenn die Sauerstoffadsorption an die 'dangling bonds' des Bors erfolgt, dann ist eine Anordnung des Sauerstoffs zwischen zwei Boroktaedern oder direkt über einem Oktaeder möglich (siehe Abbildung 7.3.).

Der kürzeste Abstand zwischen Boratomen benachbarter B-Oktaeder beträgt 4.16 A. Vergleicht man dies mit der experimentell bestimmten O-B-Bindungslänge von 1.68 A, so kann der Sauerstoff nicht in der Mittelposition zwischen den Boroktaedern lokalisiert sein, sondern ist entlang der $[\bar{1}10]$-Richtung versetzt.

Da eine Auswertung der SEXAFS-Spektren für eine Polarwinkel von $45^o$ nicht möglich war, kann nicht auf die Bindungswinkel der O-B-Bindung geschlossen werden, d.h. die vertikale Höhe des Sauerstoffatoms relativ zur Schnittebene kann nicht bestimmt werden.

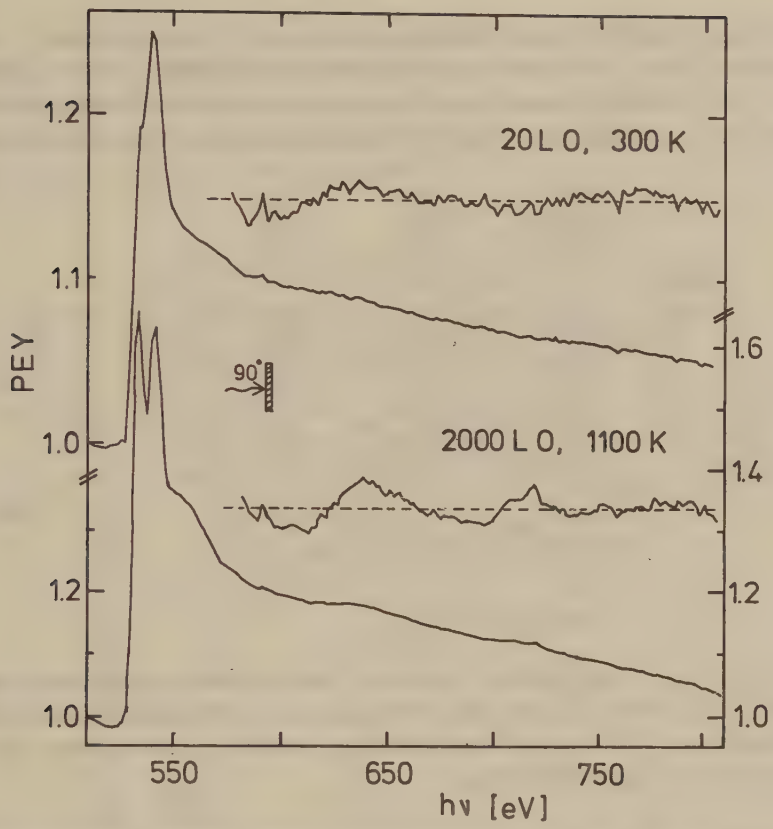



Abb. 7.2. SEXAFS-Spektren an der 1s-Kante von chemisorbiertem Sauerstoff auf $LaB_6$(110) und von der oxidierten Probe für senkrechten Photoneneinfall. Nach der Oxidation sind sowohl in der kantennahen Struktur als auch in der EXAFS-Oszillationsfrequenz Änderungen beobachtbar.

Im unteren Teil von Abb. 7.2. ist das SEXAFS-Signal einer oxidierten $LaB_6$(110)-Probe dargestellt. Nach Abzug einer geeigneten Spline-Funktion zeigt sich eine deutlich geänderte Oszillationsfrequenz im Vergleich zum **chemisorbierten** Sauerstoff. Die EXAFS-Oszillationen können nicht als Rückstreuung nur einer Schale interpretiert werden,

vielmehr liegt hier eine Mischung aus La- und B-Rückstreuung vor, die nicht durch die Fourier-Transformation aufgelöst werden kann.

Die im EXAFS-Bereich beobachtete strukturelle Änderung geht einher mit der Ausprägung einer scharfen Linie direkt an der Absorptionskante.

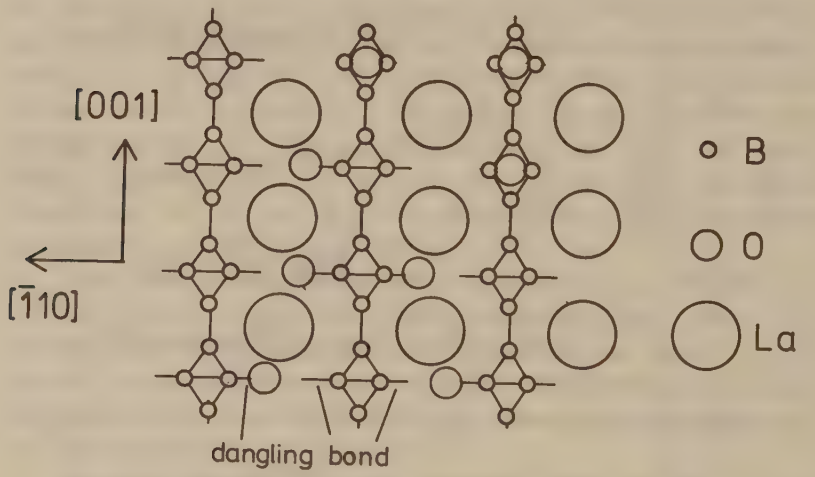



Abb. 7.3. Strukturmodelle für die Chemisorption von Sauerstoff auf $LaB_6(110)$. Werden zunächst die 'danglig bonds' (DB) bei der Adsorption abgesättigt, so sind die Sauerstoffatome zwischen den Boroktaedern oder direkt über ihnen lokalisiert.

Bei der Untersuchung der $LaB_6(100)$-Ebene ist kein SEXAFS-Signal nachweisbar. Wenn in diesem System die Chemisorption des Sauerstoffs, wie von Aono et al. /ATB77/ beschrieben, zunächst zur Absättigung der 'dangling bonds' führt, ist ein Adsorptionsplatz 'on top' eines B-Oktaeders zu erwarten. Nach Chambers et al. /CSw83/ und Aono et al. /AOT78/ wird die äußerste Atomlage von La-Atomen gebildet. Diese würden dann eine vierzählige La-Koordination des adsorbierten Sauerstoffs ergeben und sollten somit zu einer großen EXAFS-Amplitude führen.

Die Nichtbeobachtbarkeit eines SEXAFS-Signals ist demnach ein Indiz dafür, daß die Oberflächenschicht nicht von Lanthan gebildet wird, oder, daß die Adsorption nicht präferentiell zu den 'dangling bonds' erfolgt.

In Abbildung 7.4. sind polarwinkelabhängige NEXAFS-Spektren von Sauerstoff auf $LaB_6$(110) dargestellt. Sie sind für 2 L O und 20 L O nach Normierung auf den Kantensprung völlig identisch. Während der in der Abbildung mit A bezeichnete 'Peak' eine Winkelabhängigkeit zeigt, ist 'Peak' B unabhängig vom Polarwinkel.

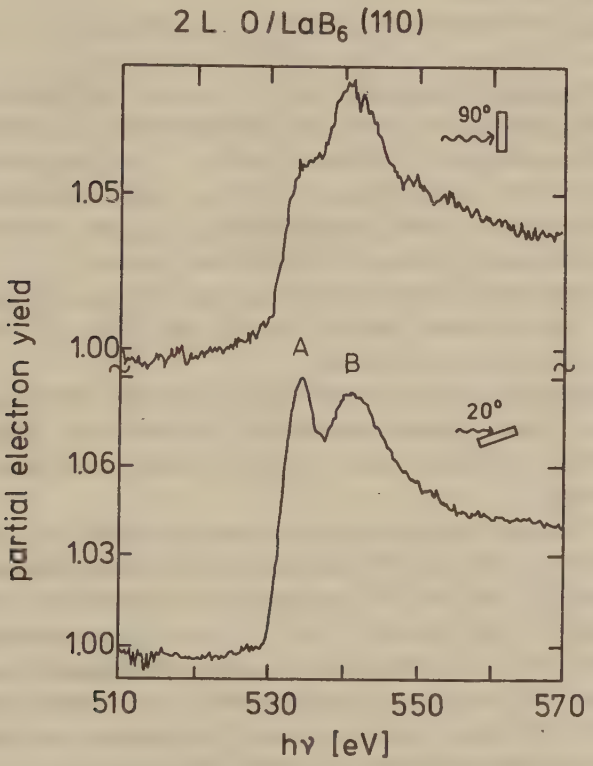



Abb. 7.4. Polarwinkelabhängige NEXAFS-Spektren von chemisorbiertem Sauerstoff auf der $LaB_6$(110)-Ebene. Der Azimutalwinkel ist so gwählt, daß bei senkrechtem Photoneneinfall der $\vec{E}$-Vektor entlang der [$\bar{1}$10]-Richtung zeigt.

Nach Dosierung von 2000 L Sauerstoff bei 1100 K bleibt das Maximum B unverändert, während A anwächst. Die Winkelabhängigkeit der kantennahen Struktur zeigt, daß die Adsorption lokal geordnet stattfindet.

An dem B-1s- und La-4d-Niveau sind im 'Total Electron Yield' zwischen der sauberen und der oxidierten Probe keine Unterschiede nachweisbar.

### 7.3.2. Photoemissionsuntersuchungen und Diskussion

Photoemissionsmessungen an den B-1s-, La-5p-, und La-4d- Substratniveaus zeigen in allen Linien Veränderungen unter Sauerstoffzugabe. In den Spektren der Abbildungen 7.5.-7.7. sind sauerstoffbedingte Änderungen in der Austrittsarbeit und damit der kinetischen Energie der Photoelektronen, nicht korrigiert. Die mögliche Verschiebung des gesamten Spektrums ist jedoch für alle Niveaus gleich.

Bei Dosierungen von 20 L Sauerstoff ist der Anteil chemisch verschobener Linien äußerst gering, während nach 2000 L O bei 1100 K deutliche Effekte beobachtbar sind.

Auffallend ist, daß die Intensität der chemisch verschobenen B-1s-Linie nach dieser Sauerstoffbehandlung nur 20% der unverschobenen Linie beträgt. Es haben also nur 20% der Boratome direkten Kontakt zum Sauerstoff.

Im Gegensatz dazu liegt die gesamte Intensität der La-5p- und La-5s-Niveaus in der verschobenen Linie. Als Ursache dafür ist eine Umlagerung von zunächst an Bor gebundenen Sauerstoff an La-Atome denkbar (siehe auch /GSz78/). Bei der hohen Adsorptionstemperatur von 1100 K können allerdings auch bereits $B_2O_3$-Fragmente verdampfen, während das stabilere $La_2O_3$, wie von Aono et al. /ANO79/ beschrieben, erhalten bleibt. Dies führt zu einer Anreicherung von Lanthan und Sauerstoff innerhalb der Austrittstiefe der Elektronen.

Letztendlich findet die Bindung von Sauerstoff nach Dosierung von 2000 L O bei 1100 K immer an das Lanthan statt, ob über Zwischenprozesse oder direkt.

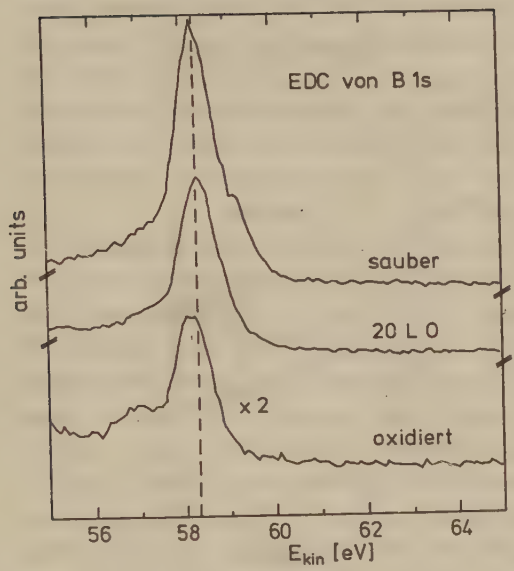



Abb. 7.5.
Photoemission am B-1s-Niveau des B im $LaB_6$(110). Als Photonenenergie wurde 250 eV gewählt. Nach Oxidation der Probe durch Zugabe von 2000 L O bei 1100 K erhält man eine zusätzliche, um 1.4 eV chemisch verschobene Linie.

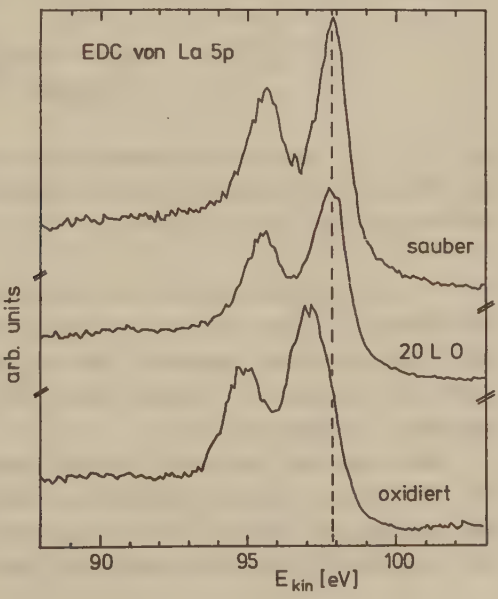



Abb. 7.6.
Photoemission am La-5p- in $LaB_6$(110). Die Photonenenergie beträgt 120eV. Nach Oxidation der Probe liegt die Intensität nahezu vollständig in der chemisch verschobenen Linie. Die Spektren sind nicht um Änderungen der Austrittsarbeit korrigiert.

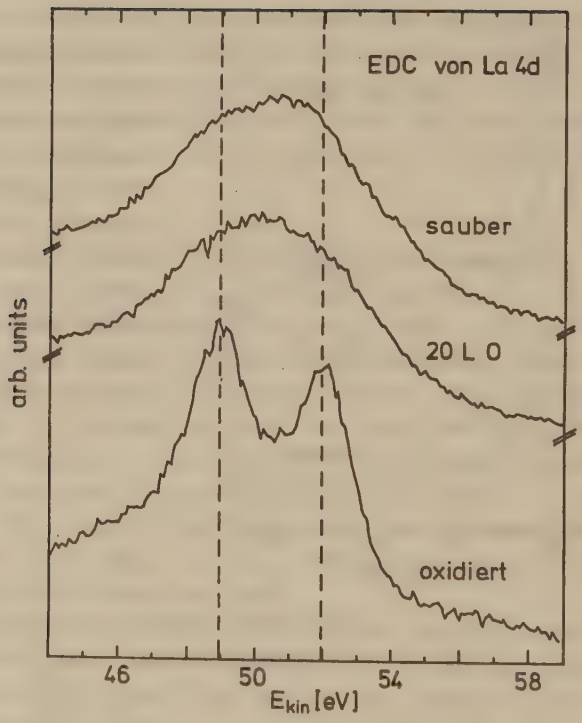



Abb. 7.7. Photoemissionsspektren des La-4d-Niveaus von $LaB_6(110)$. Die Photonenenergie beträgt 160 eV. Vergleiche dazu die La-4d-Spektren des $LaAl_2$ in Abb. 6.8. auf Seite 73.

Eine Besonderheit stellt das La-4d-Photoemissionsspektrum in Abbildung 7.7. dar. Bei der sauberen Probe wird nur eine breite verwaschene Struktur beobachtet. Nach Zugabe von 2000 L O bei 1100 K erhält man das bekannte Dublett eines $La^{3+}$ wie im Falle des $LaAl_2$ in Abbildung 6.8. auf Seite 74.

Dafür sind zwei unterschiedliche Erklärungen denkbar:

1) Die Lanthanatome der Oberfläche der sauberen Probe liegen in einer Mischung aus $La^{2+}$ und $La^{3+}$ vor. Da sich die 4d-Bindungsenergien wegen der unterschiedlichen Abschirmung von zwei- und dreiwertigem Lanthan

unterscheiden, erhält man bei der Photoemission eine Überlagerung der jeweiligen Dubletts (Anfangszustandseffekt).

2) Die zweite Möglichkeit ist ein kurzzeitiger Aufenthalt des emittierten Photoelektrons in dem unbesetzten 4f-Niveau (Endzustandseffekt). In diesem Falle beobachtet man bei Photoemissionsmessungen die Feinstruktur des 4f-Zustandes.

Zusammenfassend läßt sich bei der Reaktion von Sauerstoff mit der intermetallischen Verbindung $LaB_6$ feststellen, daß die Oberfläche der Verbindung stöchiometrisch stabil ist. Bei einem Sauerstoffangebot von 20 L erhält man eine chemisorbierte Phase von einer Monolage. Die Adsorption erfolgt lokal geordnet, wie aus der Variation der kantennahen Struktur als Funktion des Polarwinkels folgt. Eine langreichweitige Ordnung liegt bei der (110)-Ebene nicht vor.

Die Oxidation der Probe durch Sauerstoffzugabe bei 1100 K führt zu einer Umordnung der lokalen Nahumgebung des Sauerstoffatoms. Es wurden an allen mittels Photoemission beobachteten Niveaus chemisch induzierte Verschiebungen der Bindungsenergien nachgewiesen.

## 8. Zusammenfassendes Schlußwort

In dieser Arbeit ist die lokale Bindungsgeometrie von Sauerstoff auf ausgesuchten Metallen und intermetallischen Verbindungen mittels Synchrotonstrahlung untersucht worden.

Es wurden exemplarisch für offene, reaktive Oberflächen reiner Metalle die Cu(110)- und Ni(110)-Ebene gewählt und als ein kompaktes Substrat mit homogener Massenverteilung die Cu(100)-Ebene. Mittels SEXAFS-Messungen war es möglich die Adsorptionsgeometrie des Sauerstoffs weitestgehend aufzuklären und einen kritischen Vergleich mit den Literaturangaben durchzuführen.

Die Reaktion von Sauerstoff mit den Oberflächen intermetallischer Verbindungen ist im zweiten Teil der Arbeit untersucht worden. Das System $LaAl_2$ steht dabei stellvertretend für Verbindungen, deren Oberflächenzusammensetzung von der thermischen Behandlung abhängen, während die Stöchiometrie der $LaB_6$-Oberflächen thermisch stabil ist. Durch Kombination verschiedener Meßmethoden ist es gelungen, ein Modell für die leichte Oxidierbarkeit des $LaAl_2$ zu entwickeln.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß SEXAFS-Untersuchungen an intermetallischen Verbindungen möglich sind, die Bindungslängen zu den nächsten Nachbarn bestimmt werden können, und aus der Amplitude auf die Art des Rückstreuers geschlossen werden kann.

Referenzliste:


ADW86 D. Arvanitis, U. Döbler, L. Wenzel, K. Baberschke, J. Stöhr, Proceedings der ECOSS-8, wird in Surface Sci. veröffentlicht

AHS85 P.F.A. Alkemade, F.W.P.M. Habraken, K. Stap, W.C. Turkenburg, W.F. Van der Weg, ECOSS-7 in Aix-en-Provence, Frankreich (1985)

ADo75 C.A. Ashley, S. Doniach, Phys. Rev. B11, 1279 (1975)

ANO79 M. Aono, R. Nishitani, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai, J. Appl. Phys. 50, 4802 (1979)

ATB77 M. Aono, T. Tanaka, E. Bannai, C. Oshima, S. Kawai Phys. Rev. B 16, 3489 (1977)

AOT78 M. Aono, C. Oshima, T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai, J. Appl. Phys. 49, 2761 (1978)

APS85 D.L. Adams, L.E. Petersen, C.S. Sørensen, J. Phys. C18, 1753 (1985)

BBa83 J.A. Barker, I.P. Batra, Phys. Rev. B 27, 3138 (1983)

BBB83 P.S. Bagus, I.P. Batra, C.W. Bauschlicher Jr., R. Broer J. of Electron Spec. and Rel. Phen. 29, 225 (1983)

BBR84 A.M. Baro, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll, A. Baratoff, F. Salvan, Phys. Rev. Lett. 52, 1304 (1984)

BDW86 K. Baberschke, U. Döbler, L. Wenzel, D. Arvanitis, A. Baratoff, K.H. Rieder, Phys. Rev. B submitted Nov. 85

BFe82 H. Bonzel, S. Ferrer, Surface Sci. 118, L263 (1982)

BHP86 M. Bader, J. Haase, A. Puschmann, K.-H. Frank, BESSY Jahresbericht (1986)

BOl83 A.M. Baró, L. Ollé, Surface Sci. 126, 170 (1983)

BSJ81 S. Brennan, J. Stöhr, R. Jaeger, Phys. Rev. B 24, 4871 (1981)

BVA80 J.A. Van Den Berg, L.K. Verheij, D.G. Armour Surface Sci. 91, 218 (1980)

BWi81 R.P.N. Bronckers, A.G.J. De Wit Surface Sci. 12, 133 (1981)

CEH78 P.H. Citrin, P. Eisenberger, R.C. Hewitt, Phys. Rev. Lett. 41, 309 (1978)

CEK76 P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid,
Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976)

CER82 P.H. Citrin, P. Eisenberger, J.E. Rowe,
Phys. Rev. Lett. 48, 802 (1982)

CRE83 P.H. Citrin, J.E. Rowe, P. Eisenberger,
Phys. Rev. B28, 2299 (1983)

CSw83 S.A. Chambers, L.W. Swanson, Surface Sci. 131, 385 (1983)

Cza75 A.W. Czandera, *Methods of Surface Analysis*, Vol. 1,
New York, Elsevier Scientific Publishing Comp. (1975)

Czo18 J. Czochralski, Z. Phys. Chemie 92, 219 (1918)

DBH84 U. Döbler, K. Baberschke, J. Haase, A. Puschmann
Phys. Rev. Lett. 52, 1437 (1984)

DBH85 U. Döbler, K. Baberschke, J. Haase, A. Puschmann
Surface Sci. 152/153, 569 (1985)

DBS85 U. Döbler, K. Baberschke, J. Stöhr, D.A.Outka
Phys. Rev. B 31, 2532, (1985)

DBV86 U. Döbler, K. Baberschke, D.D. Vvedensky, J.B. Pendry
Proc. der ECOSS-8, wird in Surface Sci. veröffentlicht

DDG85 K. Desinger, V. Dose, A. Goldmann, W. Jacob, H. Scheidt
Surface Sci. 154, 695 (1985)

DNJ79 H.L. Davis, J.R. Noonan, L.H. Jenkins
Surface Sci. 83, 559 (1979)

DPH82 P.J. Durham, J.B. Pendry, C.H. Hodges,
Comput. Phys. Comm. 25, 193 (1982)

DWA86 U. Döbler, L. Wenzel, D. Arvanitis, K. Baberschke,
Proceedings der IV International Conference on EXAFS and
Near Edge Strukture, wird in Le Journal de Physique
veröffentlicht

DWM75 L. McDonnell, D.P. Woodruff, K.A.R. Mitchell
Surface Sci. 45, 1 (1975)

DWo74 L. McDonnell, D.P. Woodruff, Surface Sci. 46, 505 (1974)

DZP84 R.A. DiDio, D.M. Zehner, E.W. Plummer
J. Vac. Sci. Technol. A 2, 852 (1984)

EKi78 P. Eisenberger, B.M. Kincaid, Science 200, 1441 (1980)

El165 R.P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, first Supplement*, McGraw-Hill Book Co. (1965)

ERB84 T. Engel, K.H. Rieder, I.P. Batra,
Surface Sci. 148, 321 (1984)

Ert67 G. Ertl, Surface Sci. 6, 208 (1967)

FDA86 D.A. Fischer, U. Döbler, D. Arvanitis, L. Wenzel,
K. Baberschke, J. Stöhr, Surface Sci. submitted Apr. 1986
und
D. Fischer, U. Döbler, D. Arvanitis, L. Wenzel,
K. Baberschke, J. Stöhr, Proceedings der IV International
Conference on EXAFS and Near Edge Structure, wird in Le
Journal de Physique veröffentlicht

FSt83 R. Feidenhans'l, I. Stensgaard
Surface Sci. 133, 453 (1983)

GEy82 K.A. Gschneidner, LeRoy Eyring, *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 5, North Holland Publishing Co., Amsterdam, New York, Oxford (1982)

GMS67 L.H. Germer, J.W. May, R.J. Szostak
Surface Sci. 8, 430 (1967)

GRa62 L.H. Germer, A.U. MacRae, J. Appl. Phys. 33, 2923 (1962)

GSz78 B. Goldstein, D.J. Szostak, Surface Sci. 74, 461 (1978)

GWo81 D.J. Godfrey, D.P. Woodruff, Surface Sci. 105, 459 (1981)

HBH79 F.H.P.M. Habraken, G.A. Bootsma, P. Hofmann, S. Hachicha,
A.M. Bradshaw, Surface Sci. 88, 285 (1979)

HBo79 F.H.P.M. Habraken, G.A. Bootsma
Surface Sci. 87, 333 (1979)

HGW79 S.P. Holland, B.J. Garrison, N. Winograd
Phys. Rev. Lett. 43, 220 (1979)

JTS82 R. Jaeger, R. Treichler, J. Stöhr,
Surface Sci. 117, 554 (1982)

KFe78 M. Knotek, P. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 40, 964 (1978)

KFH78 S. Kono, C.S. Fadley, N.F.T. Hall, Z. Hussain
Phys. Rev. Lett. 41, 117 (1978)

KGH78 S. Kono, S.M. Goldberg, N.F.T. Hall, C.S. Fadley
Phys. Rev. Lett. 41, 1831 (1978)

KGH80 S. Kono, S.M. Goldberg, N.F.T. Hall, C.S. Fadley
Phys. Rev. B 22, 6085 (1980)

Kro31 R. de L. Kronig, Z. Phys. 70, 317 (1931)

Kro32 R. de L. Kronig, Z. Phys. 75, 468 (1932)

Lan69 N.D. Lang, sol. State Com. 7, 1047 (1969)

LBe77 P.A. Lee, G. Beni, Phys. Rev. B15, 2862 (1977)

LCE81 P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid
Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981)

LCL80 J. Lapujoulade, Y. Le Cruër, M. Lefort, Y. Lejay
E. Maurel, Phys. Rev. B 22, 5740 (1980)

LCL82 J. Lapujoulade, Y. Le Cruër, M. Lefort, Y. Lejay
Surface Sci. 118, 103 (1982)

LFH85 K.S. Liang, P.H. Fuoss, G.J. Hughes, P. Eisenberger in
*The Structure of Surfaces*, editiert von M.A. van Hove,
S.Y Tong, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 2,
(Springer, Berlin, 1985) S. 246

LKo70 N.D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B1, 4555 (1970)

LPe75 P.A. Lee, J.B. Pendry, Phys. Rev. B11, 2795 (1975)

MAK83 K. Murakami, T. Adachi, T. Kuroda, S. Nakamura,
O. Komoda, Surface Sci. 124, L25 (1983)

MGe68 J.W. May, L.H. Germer, Surface Sci. 11, 443 (1968)

MGo64 D. Menzel, R. Gomer, J. Chem. Phys. 41, 3311 (1964)

Mit80 K.A.R. Mitchell, Surface Sci. 100, 225 (1980)

Mit85 K.A.R. Mitchell, Surface Sci. 149, 93 (1985)

MNS82 S. Masuda, M. Nishijima, Y. Saisaka, M. Onchi
Phys. Rev. B 25, 863 (1982)

MRS78 G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner, A. Werner
Phys. Rev. B17, 1418 (1978)

NAT80 R. Nishitani, M. Aono, T. Tanaka, C. Oshima, S. Kawai,
H.Iwasaki, S. Nakamura, Surface Sci. 93, 535 (1980)

NBe82 F.P. Netzer, E. Bertel in *Handbook on the Physics and
Chemistry of Rare Earth, Vol. 5*, editiert von
K.A. Gschneidner, L. Eyring (North-Holland Publ. Co., 1982)

NBJ81 D. Norman, S. Brennan, R. Jaeger, J. Stöhr,
Surface Sci. 105, L297 (1981)

NCo84 H. Niehus, G. Comsa, Surface Sci. 140, 18 (1984)

NCo85 H. Niehus, G. Comsa, Surface Sci. 151, L171 (1985)

NKI80 R. Nishitani, S. Kawai, H. Iwasaki, S. Nakamura, M. Aono,
T. Tanaka, Surface Sci. 92, 191 (1980)

NOA82 R. Nishitani, C. Oshima, M. Aono, T. Takanaka, S. Kawai, H. Iwasaki, S. Nakamura, Surface Sci. 115, 48 (1982)

NSJ83 D. Norman, J. Stöhr, R. Jaeger, P.J. Durham, J.B. Pendry Phys. Rev. Lett. 51, 2052 (1983)

OWo80 J.H. Onuferko, D.P. Woodruff Surface Sci. 95, 555 (1980)

Pau68 L. Pauling in *Die Natur der chemischen Bindung* (Verlag Chemie, 1968)

Pet82 H. Petersen, Optics Commun. 40, 402 (1982)

Pet84 H. Petersen, Technischer Bericht BESSY TB 66 (1984)

Pie58 E.H.E. Pietsch (Editor), *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinberg, Teil B1 (1958)

PHa84 A. Puschmann, J. Haase, Surface Sci. 144, 559 (1984)

PKo85 R. Prins, D. Koningsberger (Editoren), *Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York, Wiley (1985)

Pus86 A. Puschmann, Dissertation, FU Berlin (1986)

Red64 A. Redhead, Can. J. Phys. 42, 886 (1964)

REr79 T.N. Rhodin, G. Ertl (Editoren) *The Nature of the Surface Chemical Bond*, North-Holland Pub. Co., New York (1979)

RGe83 H. Richter, U. Gerhardt Phys. Rev. Lett. 51, 1570 (1983)

RHa80 P. Rabe, R. Haensel in *Festkörperprobleme 20*, S. 43, Stuttgart, Pergamon - Vieweg (1980)

SBJ81 J. Stöhr, K. Baberschke, R. Jaeger, R. Treichler, S. Brennan, Phys. Rev. Lett. 47, 381 (1981)

SCE83 W. Sesselmann, H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, B. Woratschek, H. Haberland Phys. Rev. Lett. 50, 446 (1983)

Sch46 J. Schwinger, Phys. Rev. 70, 798 (1946)

Sch49 J. Schwinger, Phys. Rev. 75, 1912 (1949)

Sch86 M. Schuster, private Mitteilung (1986)

SGD81 L.W. Swanson, M.A. Gesley, P.R. Davis Surface Sci. 107, 263 (1981)

SHC85 D.D. Sarma, F.U. Hildebrecht, M. Campagna Proceedings der ECOSS-7, Aix-en-Provence (1985)

SJB80 J. Stöhr, L. Johansson, S. Brennan, M. Hecht, J.N. Miller

| | |
|---|---|
| | Phys. Rev. B22, 4052 (1980) |
| SJK82 | J. Stöhr, R. Jaeger, T. Kendelewicz, Phys. Rev. Lett. 49, 142 (1982) |
| SKF85 | J. Stöhr, E.B. Kollin, D.A. Fischer, J.B. Hastings, F. Zaera, F. Sette, Phys. Rev. Lett. 55, 1468 (1985) |
| SMu78 | E. Storms, B. Mueller, J. Phys. Chem. 82, 51 (1978) |
| SNK84 | J. Stöhr, C. Noguera, T. Kendelewicz, Phys. Rev. B30, 5571 (1984) |
| SSt85 | F. Sette, J. Stöhr, *EXAFS and Near Eadge Structure III* in Springer Proceeddings in Physics, K.O. Hodgson, B. Hedman (Editoren) Vol. 2, S. 250, Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag (1985) |
| Ste74 | E.A. Stern, Phys. Rev. B10, 3027 (1974) |
| Ste78 | E.A. Stern, Contemp. Phys. 19, 289 (1978) |
| Stö84 | J. Stöhr in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, editiert von R. Vanselow, R. Howe, Springer Tracts in Chemical Physics, Vol. 35, (Springer, Berlin 1984) S. 231 |
| Stö85 | J. Stöhr in *Principles, Techniques and Applications of EXAFS, SEXAFS and XANES*, editiert von D. Koningsberger und R. Prins (Wiley, New York, 1985) und J. Stöhr, Z. Phys. B 61, 439 (1985) |
| STS81 | R.G. Smeenk, R.M. Tromp, F.W. Saris Surface Sci. 107, 429 (1981) |
| STV80 | R.G. Smeenk, R.M. Tromp, J.F. Van Der Veen, F.W. Saris Surface Sci. 95, 156 (1980) |
| SVa83 | M. Schuster, C. Varelas, Surface Sci. 134, 195 (1983) |
| SVa84 | M. Schuster, C. Varelas, Nucl. Instr. Meth. B2, 299 (1984) |
| SVa85 | M. Schuster, C. Varelas, Nucl. Instr. Meth. B9, 145 (1985) |
| SWa80 | E.C. Subbarao, W.E. Wallace (Editoren), *Science and Technology of Rare Earth Materials*, Academic Press (1980) |
| Teo81 | B.-K. Teo, J. Am. Chem. Soc. 103, 3990 (1981) |
| TKR82 | J.G. Tobin, L.E. Klebanoff, D.H. Rosenblatt, R.F. Davis E. Umbach, A.G. Baca, D.A. Shirley, Y. Huang, W.M. Kang, S.Y. Tong, Phys. Rev. B 26, 7076 (1982) |
| TLe79 | Boon-Keng Teo, P.A. Lee, J. Chem. Soc. 101, 2815 (1979) |
| Tre85 | R. Treichler, Dissertation, TU München (1985) |

VBA79 L.K. Verheij, J.A. Van Den Berg, D.G. Armour
Surface Sci. 84, 408 (1979)

VPe85 D.D. Vvedensky, J.B. Pendry, Surface Sci. 162, 903 (1985)
und D.D. Vvedensky, J. B. Pendry,
Phys. Rev. Lett. 54, 2725 (1985)
und D.D. Vvedensky, J.B. Pendry,
ECOSS-7 in Aix-en-Provence (1985)
und D.D. Vvedensky, J.B. Pendry,
Surface Sci. 152/153, 33 (1985)

VPD86 D.D. Vvedensky, J.B. Pendry, U. Döbler, K. Baberschke
wird veröffentlicht

VSP85 D.D. Vvedensky, D.K. Saldin, J.B. Pendry,
ECOSS-7 in Aix-en-Provence (1985)

VSP86 D.D. Vvedensky, D.K. Saldin, J.B. Pendry
Comput. Phys. Comm., im Druck (1986)

Vve86 D.D. Vvedensky, private Mitteilungen

Wal73 W.E. Wallace, *Rare Earth Intermetallics*, Materials
Science Series, Academic Press New York, London (1973)

Wan82 K. Wandelt, Surface Sci. Rep. 2, 1 (1982)

WBF79 A.G.J. De Wit, R.P.N. Bronckers, J.M. Fluit
Surface Sci. 82, 177 (1979)

Wen86 L. Wenzel, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1986)

WGe60 J.H. Wernick, S. Geller
Trans. Met. Soc. AIME 218, 866 (1960)

WPE82 R.E. Watson, M.l.Perlman, Surface Sci. 122, 371 (1982)

Wut85 Wuttig, Ag H. Ibach, KFA JÜlich, private Mitteilungen

Wyc64 R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 2, (Wiley, 1964)

YJM83 W.S. Yang, F. Jona, P.M. Marcus
Phys. Rev. B 27, 1394 (1983)

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Doktorarbeit:

1) Azimuthal- and Polar-Angle-Dependent Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study: (2x1) O on Cu(110)
U. Döbler, K. Baberschke, J. Haase ,A. Puschmann
Phys. Rev. Lett. 52, 1437 (1984)

2) Bonding and Bond Lenghts of Chemisorbed Molecules from Near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Studies
J. Stöhr, J.L. Gland, W. Eberhardt, D. Outka, R.J. Madix, F. Sette, R.J. Köstner, U. Döbler
Phys. Rev. Lett. 51, 2414 (1983)

3) Azimuthal and Polar-Angle-Dependent SEXAFS of (2x1) O and $N_2O$ on Cu(110)
U. Döbler, K. Baberschke, J. Haase, A. Puschmann
Proceedings der ECOSS-6, Surface Sci. 152/153, S69 (1985)

4) Structure of c(2x2) Oxygen on Cu(100): A Surface Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study
U. Döbler, K. Baberschke, J. Stöhr, D.A. Outka
Phys. Rev. B31, 2532 (1985)

5) Evidence for a Novel Chemisorption Bond: Formate ($HCO_2$) on Cu(100)
J. Stöhr, D.A. Outka, R.J. Madix, U. Döbler
Phys. Rev. Lett. 54, 1256 (1985)

6) The Local Bonding Geometry of O(2x1) on Ni(110): A Surface Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Study
K. Baberschke, U. Döbler, L. Wenzel, D. Arvanitis, A. Baratoff, K.H. Rieder, Phys. Rev. B submitted Nov. 1985

7) Carbon K Edge Structure of Chemisorbed Molecules by Means of Fluorescence Detection
D.A. Fischer, U. Döbler, D. Arvanitis, L. Wenzel, K. Baberschke, J. Stöhr, Surface Sci. submitted Apr. 1986

8) Structure of c(2x2) Oxygen on Cu(100) from X-ray Absorption Near-Edge Structure
D.D. Vvedensky, J.B. Pendry, U. Döbler, K. Baberschke
submitted to Phys. Rev. Lett.

9) Position of the σ-shape and π resonances of $C_2H_2$, $C_2H_4$ and $C_2H_2$ on Cu(100) at 60 K : A NEXAFS study
D. Arvanitis, U. Döbler, L. Wenzel, K. Baberschke, J. Stöhr
Proceedings der ECOSS-8, wird in Surface Sci. veröffentlicht

10) X-Ray Absorption Near Edge Structure of Adsorbate-Induced Reconstruction: (2x1)O on Cu(110)
U. Döbler, K. Baberschke, D.D. Vvedensky, J.B. Pendry
Proceedings der ECOSS-8, wird in Surface Sci. veröffentlicht

11) A new Technique for Submonolayer NEXAFS: Fluorescens Yield of the Carbon K-edge
D. Fischer, U. Döbler, D. Arvanitis, L. Wenzel, K. Baberschke, J. Stöhr, Proceedings der IV International Conference on EXAFS and Near Edge Structure, wird in Le Journal de Physique veröffentlicht

12) Surface Extended X-ray Absorption Fine Strukture on (2x1) Oxygen on Ni(110)
U. Döbler, L. Wenzel, D. Arvanitis, K. Baberschke
Proceedings der IV International Conference on EXAFS and Near Edge Structure, wird in Le Journal de Physique veröffentlicht

Anhang A

Phasenübertragbarkeit: Ein Vergleich theoretischer Phasen mit dem Experiment

Die Bindungslängen unbekannter Systeme können nur so genau bestimmt werden, wie ihre Streuphase $\phi(k)$ bekannt ist. Deshalb ist eine genaue Untersuchung der Phasen und ihre Übertragbarkeit von einem System, das ein Absorber-Rückstreuer-Paar in einer bekannten chemischen Umgebung enthält, auf ein chemisch unterschiedliches System, sowie ein Vergleich mit theoretischen Rechnungen von grundlegendem Interesse für die Analyse von EXAFS-Daten.

Die prinzipielle **Übertragbarkeit** der Phase bei chemisch unterschiedlichen Systemen wurde bereits von Citrin et al. /CEK76/ und Lee et al. /LCE81/ nachgewiesen.

In diesem Anhang werden die Ergebnisse der Abstandsbstimmung $R_t$ von EXAFS-Messungen an der O-1s-Kante von Oxiden mittels theoretischer Phasen mit den 'Bulk'-Werten $R_s$ des Standards verglichen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle A.1. zusammengefaßt.

| | $R_s$ | $\Delta R=R_s-R_t$ | Theorie | | Experiment | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Standard | [A] | [A] | a | -b | a | -b |
| $Cu_2O$ | 1.84 | 0.06 | 6.506 | 0.366 | 6.17 | 0.46 |
| CuO | 1.96 | 0.08 | 6.506 | 0.366 | 6.58 | 0.54 |
| MgO | 2.10 | 0.10 | 4.992 | 0.751 | 4.85 | 0.94 |
| ZnO | 1.97 | 0.08 | 6.330 | 0.318 | 6.29 | 0.45 |
| $GeO_2$ | 1.88 | 0.10 | 5.953 | 0.216 | 8.07 | 0.58 |
| NiO | 2.084 | 0.15 | 6.405 | 0.348 | 7.70 | 0.75 |
| $\alpha$-$SiO_2$ | 1.61 | 0.01 | 4.857 | 0.635 | 4.40 | 0.65 |
| $\alpha$-$Al_2O_3$ | 1.915 | 0.07 | 4.848 | 0.688 | 3.83 | 0.74 |

Tab. A.1 Vergleich der theoretischen Phasen nach /TLe79/ mit experimentell bestimmten Phasen nach Stöhr /Stö85/.

Die theoretischen Phasen sind den Tabellen von Teo et al. /TLe79/ entnommen. Der k-Bereich, in dem die theoretischen Datenpunkte nach dem $\chi^2$-Verfahren an eine Gerade $\phi(k)=a-bk$ angepaßt wurden, ist wie im Experiment gewählt worden, also in der Regel von etwa 3 $A^{-1}$ bis 9 $A^{-1}$.

Die Berücksichtigung eines quadratischen Gliedes bei der Phasenfunktion ist bei der O-1s-Kante im Gegensatz zu schwereren Elemenen /CEK76/ nicht notwendig.

Wie Tabelle A.1. zu entnehmen ist, sind die, mit theoretischen Phasen von Teo et al. /TLe79/ bestimmten Bindungslängen generell zu klein. Die Abweichungen liegen um 0.05-0.10 A.

Für einen Vergleich der Genauigkeit, mit der Bindungslängen bei Verwendung experimenteller Streuphasen bestimmt werden können, ist $Cu_2O$ mit den von Stöhr /Stö85/ angegebenen Phasen benachbarter Elemente analysiert worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2. zusammengefaßt. Die Abweichungen in der Bindungslänge $\Delta R$ sind mit 0.02 A erheblich geringer als bei Verwendung theoretischer Phasen.

Eine Ausnahme bildet dabei das NiO. Es ist zur Zeit noch unverstanden, ob dies an der hochionischen Art der Bindung liegt, oder ob die elektronische Struktur, d.h. die nicht aufgefüllte 3d-Schale, den wesentlichen Beitrag liefert.

| Standard | $\Delta R=R_s-R$ | a | -b |
|---|---|---|---|
| GaN | 0.01 | 6.45 | 0.47 |
| ZnO | 0.01 | 6.29 | 0.45 |
| CuO | -0.02 | 6.58 | 0.54 |
| NiO | -0.08 | 7.70 | 0.75 |
| $GeO_2$ | 0.02 | 8.07 | 0.58 |

Tab. A.2 Abweichungen in der analysierten Bindungslänge für $Cu_2O$, bei Verwendung experimenteller Phasen benachbarter Elemente.

Zusammenfassend zeigt es sich, daß zumindest beim heutigen Stand der Berechnung theoretischer Phasen, bei der Analyse von EXAFS-Daten am besten experimentelle Phasen des gleichen Absorber-Rückstreuer-Paares oder, falls nicht möglich, von benachbarten Elementen verwandt werden sollten. Die Ungenauigkeit in der Abstandsbestimmung ist dabei typisch 0.02 A.

Anhang B

Vergleich zwischen Fourier-Transformation und 'least squares'-Fit bei der Auswertung von SEXAFS-Spektren

Bei der Analyse der SEXAFS-Daten wurden zwei verschiedene Methoden verwandt. Die Fourier-Transformation ist die heute am meisten verwandte Methode SEXAFS-Messungen auszuwerten und wurde auch in dieser Arbeit schwerpunktmäßig benutzt. Zusätzlich wurden die Daten jedoch auch nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate ('least squares') gefittet.

Um einen Vergleich der Güte der beiden Methoden zu erhalten, wurde ein synthetisches EXAFS-Spektrum mit einer Bindungslänge von 1.90 A erzeugt und mit einem gleichverteilten Rauschen von 100% der EXAFS-Amplitude überlagert. Als Einhüllende der Amplitudenfunktion wurde eine Lorentzfunktion gewählt.

$$\chi(k) = A(k) * \sin ( 2kR + \phi(k) ) \quad \text{mit}$$

$$A(k) = \frac{a_1}{1 + (a_2(k-a_3))^2}$$

Die Parameter für die Amplitude wurden zu $a_1$=5, $a_2$=0.5 A und $a_3$=6.0 $A^{-1}$ gewählt. Als Phase $\phi$ wurden die Werte vom $Cu_2O$ eingesetzt.

In Abbildung B.1. ist das EXAFS-Signal $\chi$ als Funktion des Wellenvektors k dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt den Fit dieser Funktion dar. Dabei sind R, $a_1$, $a_2$ und $a_3$ als freie Parameter variiert worden. Die somit bestimmte Bindungslänge beträgt R=1.894 A. Für die Amplitudenfunktion ergeben sich folgende Werte: $a_1$=4.74, $a_2$=0.43 A und $a_3$=6.1 $A^{-1}$.

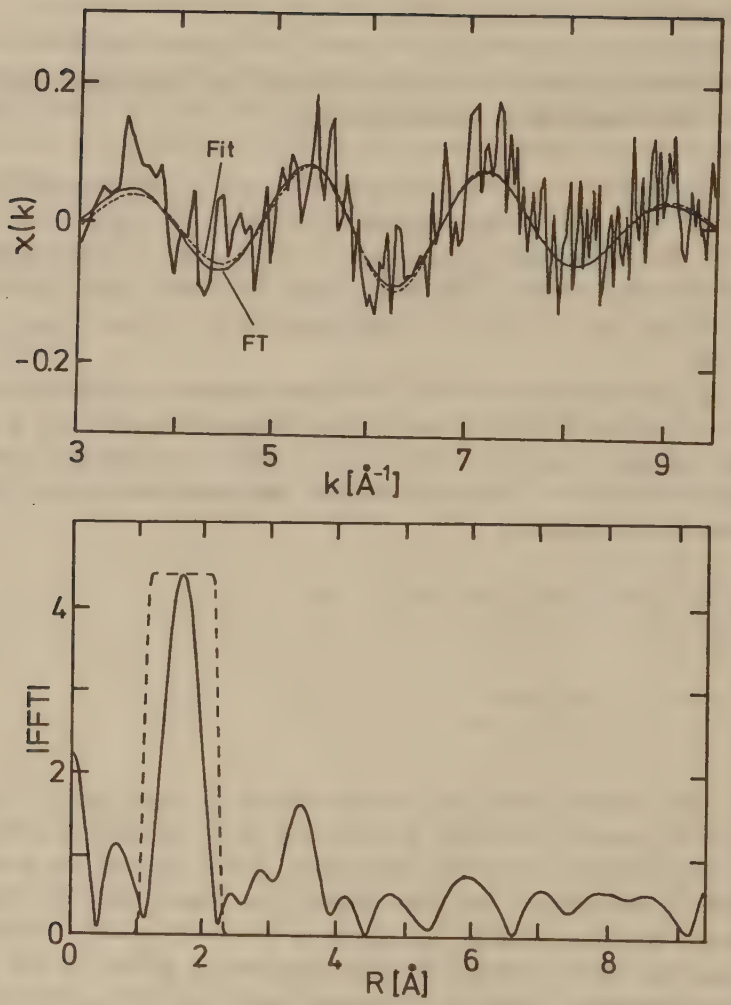



Abb. B.1. Im oberen Teilbild ist ein synthetische EXAFS-Spektrum mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 1:1 und als gestrichelte Linie der Fit mit der im Text beschriebenen Funktion dargestellt. Die durchgezogene Linie erhält man aus der Rücktransformation der FT der Daten (unteres Teilbild) mit der eingezeichneten Fensterfunktion.

Im unteren Teilbild von Abbildung B.1. ist die Fourier-Transformation der Daten dargestellt. Die durchgezogene Linie im oberen Teilbild ist die gefilterte Rücktransformation unter Verwendung eingezeichneten Fensterfunktion. Die Bindungslänge wurde zu R=1.901 A bestimmt und das Maximum in der Amplitudenfunktion, korrespondierend zum Parameter $a_3$, liegt bei 6.5 $A^{-1}$.

Es zeigt sich, daß beide Methoden auch bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 1:1 eine Genauigkeit in der Abstandsbestimmung von besser als 0.01 A besitzen. Die Genauigkeit in der Amplitude liegt nur bei etwa 10% für jeden Parameter.

Bei der Analyse experimenteller Spektren ergeben sich zusätzliche Fehlerquellen bei der Wahl der Spline-, und der Phasenfunktion und bei der Festlegung des Energienullpunktes der Photoelektronen.

Ist das EXAFS-Spektrum dominiert durch **eine** Bindungslänge, so sind beide Methoden mit ähnlicher Genauigkeit anwendbar. Bei einer Überlagerung von zwei Abständen mit einem Unterschied von etwa 0.3 A oder weniger, wird bei der Fourier-Transformations-Methode der amplitudengewichtete, mittlere Abstand bestimmt, während beim Fitten eine zweite Rückstreuschale in dem Parametersatz mit berücksichtigt werden kann.

Anhang C

## Untersuchungen an der Kohlenstoff-1s-Kantenstruktur von chemisorbierten Molekülen mittels Detektierung von Fluoreszenzphotonen

Das Signal-Rausch-Verhältnis von SEXAFS-Signalen einer Monolage eines Adsorbats auf einem Substrat ist im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt:

1) dem monochromatischen Photonenfluß bei der Anregung und
2) auf der Nachweisseite von der Höhe des Kantensprunges, d.h. dem Verhältnis des Signals des Adsorbats zu dem des Substrats.

Der Einfluß des ersten Faktors kann durch Erhöhung des Flusses, z.B. durch Verwendung von Undulatoren oder durch Verbesserung der Transmission der Monochromatoren verringert werden.

Der Kantensprung ist physikalisch durch die Adsorbat-Substrat-Kombination bestimmt, jedoch ist er auch eine Funktion der Nachweistechnik. Da das absolute Rauschen des Signals nur von der Anzahl der Photonen bzw. der Stabilität der Quelle abhängt, geht der Kantensprung direkt in das Signal-Rausch-Verhältnis ein.

Ebenso wichtig wie das Signal-Rausch-Verhältnis ist eine gute Unterdrückung der Transmissionsfunktion beim Normalisieren der Spektren mit dem Yield der sauberen Probe. Beim SX-700 Monochromator werden die Strukturen der Transmissionsfunktion auf weniger als 0.5 Promille reduziert.

Bei einem kleinen Kantensprung von z.B. 1% ist die verbleibende Reststruktur dennoch nicht vernachlässigbar gegenüber dem eigentlichen Signal.

Ein möglicher Weg einen höheren Kantensprung zu erreichen, ist der Nachweis von Fluoreszenzphotonen an Stelle der Auger-, oder Sekundärelektronen.

In Abbildung C.1. ist das nicht normalisierte Spektrum von 10 L $C_2H_4$, chemisorbiert auf Cu(100) bei 60 K, als Funktion der Nachweismethode dargestellt (siehe auch /FDA86/).

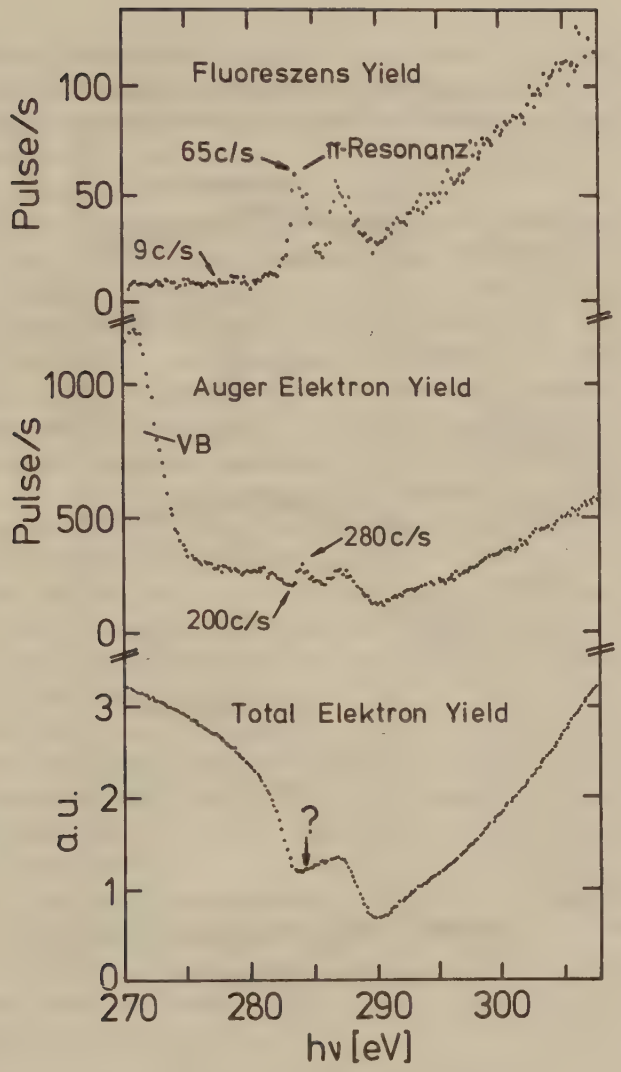



Abb. C.1. Nicht normalisierte Absorptionsspektren von etwa 2 Monolagen $C_2H_4$ auf Cu(100). Beim Auger-Elektronen-Yield wurde das Nachweisfenster auf 265 eV, mit einer Breite von 3.2 eV eingestellt.

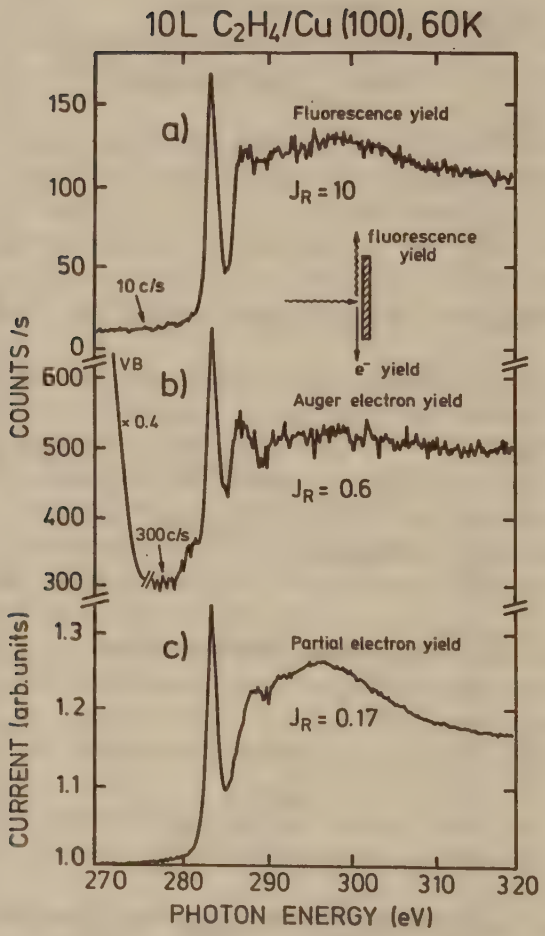



Abb. C.2. Absorptionsspektren von Abb. C.1. nach der Korrektur um die Transmissionsfunktion. Alle Spektren sind bei senkrechtem Photoneneinfall und der Detektorsymmetrieachse in der Oberflächenebene entlang des $\vec{E}$-Vektors aufgenommen worden. $J_R$ bezeichnet den Kantensprung oder das Signal-Untergrund-Verhältnis.

Mittels Fluoreszenzphotonendetektion (Spektrum a) ist die dominierende Linie in der kantennahen Struktur, ein Übergang des C-1s-Elektrons in ein unbesetztes $\pi^*$-Niveau des Moleküls /ADW86/ deutlich beobachtbar. Der Kantensprung $J_r$ ist gleich 10. Dies ist bedingt durch die geringe Zählrate von nur 10 c/s vor der Kante.

Für Auger Elektron Yield (mittleres Spektrum) erhält man ein $J_r$ von 0.6, und bei der Teilelektronenausbeute (PEY) mit einem Hochpaß ist der Kontrast nur 17% (Spektrum c). Die $\pi$-Resonanz ist in dem nicht normalisierten Spektrum praktisch nicht nachweisbar.

In Abbildung C.2. sind die gleichen Daten nach der Normalisierung dargestellt. Das PEY-Spektrum zeigt auf Grund der hohen Zählrate das geringste Rauschen. Wegen der nicht perfekten Unterdrückung der Transmissionsfunktion beim Normalisieren, kann jedoch nur durch einen Vergleich mit einer anderen Nachweismethode, die einen hohen Kantensprung liefert, geprüft werden, ob die PEY-Daten noch zuverlässig sind.

Durch die geringe Zählrate von nur 10 c/s vor der Kante und von 100 c/s bei 320 eV, ist die Statistik bei den Fluoreszenzspektren nicht so gut. Wegen des großen Kantensprunges können jedoch 0.02 Monolagen nachgewiesen werden, während der PEY bereits bei 0.1-1 Monolage an die Grenzen der Zuverlässigkeit stößt.

Eine ausfühliche Diskussion der Vor-, und Nachteile des Fluoreszenzphotonennachweises ist von Stöhr et al. in /SKF85/ angegeben. In diesem Anhang sollte nur an Hand eines experimentellen Beispiels die Durchführbarkeit und die außerordentliche Empfindlichkeit der Methode gezeigt werden.

Die Fluoreszenzphotonendetektion ermöglicht neue Experimente, die mit konventionellem Elektronennachweis nicht möglich sind. Zum anderen können, wegen der größeren Austrittstiefe der Photonen, geschichtete Strukturen untersucht werden, die z B. bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen wichtig sind.

Anhang D

Einfluß der Rekonstuktion der Oberfläche auf die kantennahe Struktur von (2x1)O auf Cu(110)

Zur Klärung des Einflusses von Rekonstruktionen (siehe dazu auch Kapitel 4 dieser Arbeit) auf die NEXAFS-Spektren der (2x1)-Struktur von Sauerstoff auf der Cu(110)-Ebene hat D.D. Vvedensky azimutalwinkelabhängige Rechnungen unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuungen durchgeführt /DBV86/.

Die Berechnung erfolgte mit dem Programm ICXANES /VSP86/. Die Berechnung der Potentiale und Streuphasen erfolgte wie in Kapitel 5.3.2. beschrieben.

Die Ergebnisse sind in Abbildung D.1. dargestellt.

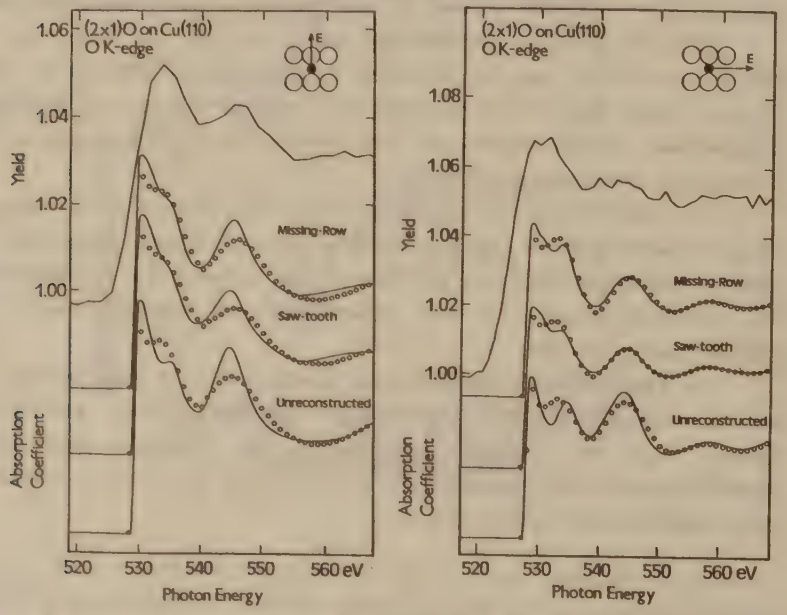



Abb. D.1. Berechnungen der kantennahen Struktur für verschiedene Rekonstruktionsmodelle unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuungen (——) und von Einfachstreuungen (ooo). Die oberste Kurve ist das experimentelle Spektrum.

In Abb. D.1. sind experimentelle NEXAFS-Spektren für zwei Kristallorientierungen, $\vec{E}$ parallel zur [001]-Richtung im linken, und $\vec{E}$ parallel zur [$\bar{1}$10]-Richtung im rechten Teilbild, und gerechnete Spektren dargestellt. Die Rechnungen wurden für eine Rekonstruktion nach dem 'saw tooth'-Modell (ST) und nach dem 'missing row'-Modell (MR), sowie für eine unrekonstruierte Oberfläche durchgeführt.

Die Streuwege haben maßgeblichen Einfluß auf die beobachteten Resonanzen in der kantennahen Struktur.

Da die Streuwege, wie in Abb. D.2. dargestellt ist, für $\vec{E}\parallel$[001] bei allen drei betrachteten Oberflächenstrukturen gleich sind, erhält man bei dieser Orientierung nur eine leichte Variation der Intensität bei 545 eV und eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter bei 535 eV.

Für $\vec{E}\parallel$[$\bar{1}$10] ergibt sich qualitativ das gleiche Verhalten. Die Intensitätsvariation bei 535 eV ist jedoch stärker ausgeprägt.

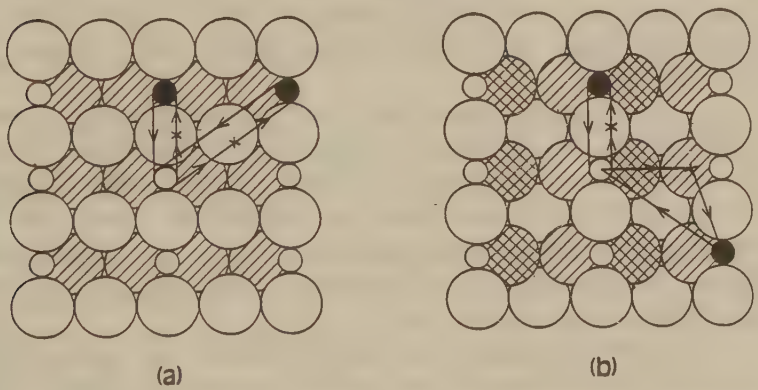



Abb. D.2. Schematische Darstellung der wichtigsten Streuwege für die Berechnung der kantennahen Struktur von (2x1)O auf Cu(110). Die Streuwege für die unrekonstruierte (a) und die rekonstruierte (b) Oberfläche sind unterschiedlich. Die kariert eingezeichneten Atome fehlen bei einer Rekonstruktion nach dem ST-Modell.

Die Streuwege in Abb. D.2. sind für $\vec{E} \| [001]$ für die unrekonstruierte und rekonstruierte Oberfläche unterschiedlich. Während im ersteren Fall auf dem Hin-, und Rückweg das gleiche Cu-Atom an der Mehrfachstreuung beteiligt ist, und in der obersten Cu-Lage lokalisiert ist, erfolgt im zweiten Fall die Streuung über ein Cu-Atom der zweiten Lage und es ist auch nur auf einem der Teilwege wirksam. Daher ist die Struktur bei 535 eV für die rekonstruierte Oberfläche auch weniger stark ausgeprägt.

Da die Streuwege für eine nach dem BS-Modell /FSt83/ rekonstruierte Oberfläche vom gleichen Typ wie in Abb. D.2. a) sind, erhält man die gleichen NEXAFS-Strukturen, wie für das unrekonstruierte System /Vve86/, /DBV86/.

Ein Vergleich der gerechneten NEXAFS-Spektren mit dem Experiment ist nur eingeschränkt durchführbar, da die experimentellen Daten nicht speziell für eine NEXAFS-Analyse gemessen wurden, sondern vielmehr die gespreizten Daten der SEXAFS-Messungen dieser Arbeit sind. Das Auflösungsvermögen des Monochromators betrug bei Aufnahme der Spektren 3-4 eV.

Da die Amplitudenvariationen für die experimentellen Spektren kleiner sind, als für jede gerechnete Oberflächenstruktur, ist die Übereinstimmung mit den Rechnungen für eine unrekonstruierte Oberfläche, die die größte Variation zeigt, am schlechtesten. Dies läßt eine Rekonstruktion wahrscheinlich erscheinen, wobei eine Unterscheidung aus den experimentellen Daten zwischen der Rekonstruktion nach dem MR- oder ST-Modell nicht möglich ist.

In diesem Anhang wurden vorläufige Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses von Rekonstruktionen auf die kantennahe Struktur vorgestellt. Die Rechnungen von D.D. Vvedensky zeigen die potentiellen Möglichkeiten der Methode. Ein kritischer Vergleich mit dem Experiment erfordert jedoch die Bereitstellung qualitativ hochwertiger Meßdaten.

An dieser Stelle möchte ich allen, die direkt oder indirekt an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren, danken.

Herrn Prof. Dr. K. Baberschke danke ich für die Bereitstellung des Themas, seine wohlwollende wissenschaftliche Förderung und Betreuung der Arbeit, sowie für die gewährte akademische Freiheit.

J. Stöhr und R. Jaeger danke ich für die Einführung in den Meßbetrieb an einem Speicherring, die Durchführung von SEXAFS- und NEXAFS-Messungen und deren Auswertung.

Mein Dank gilt auch D. Arvanitis und L. Wenzel, mit denen ich während des letzten Drittels der Arbeit eng zusammen gearbeitet habe.

Für die experimentelle Unterstützung während der ersten Meßzyklen danke ich M. Farle und M. Zomack sehr herzlich. Ohne ihre Hilfe wäre eine effektive Ausnutzung der Strahlzeiten unmöglich gewesen.

J. Haase und A. Puschmann danke ich für die vielen Gespräche und für ihre gute Kooperation. Besonderer Dank gilt ihnen wegen der permanent guten Betreuung der benutzten Meßkammer.

Für die Herstellung der $LaAl_2$-Einkristalle und das Polieren aller verwandten Proben danke ich C. Förster von ganzem Herzen. W. Wisny danke ich für die ständige Bereitschaft bei technischen Problemen der Retter in der Not zu sein und G. Ninow gehört mein Dank für die exakte mechanische Arbeit.

Der gesamten Arbeitsgruppe habe ich für das angenehme Arbeitsklima zu danken, das wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Ganz besonderer Dank gilt der BESSY-Mannschaft, ohne deren hervorragende Arbeit die Durchführung der Experimente unmöglich gewesen wäre.

Diese Arbeit ist im Rahmen des BMFT-Projektes 05 233 BB gefördert worden. Auch dafür sei gedankt.

## Tabellarischer Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 22.5.1957 | Geburt in Strasburg/Mecklenburg |
| 1960 | Übersiedelung nach Berlin |
| 1964 - 1968 | Giesensdorfer Grundschule (1.-4. Klasse) |
| 1968 - 1970 | Grundschule unter den Kastanien (5.-6. Klasse) |
| 1970 - 1976 | Lilienthal Gymnasium (Abschluß mit Abitur) |
| Okt. 1976 | Beginn des Physikstudiums an der Freien Universität Berlin |
| Nov. 1978 | Vordiplomprüfung |
| Feb. 1980 | Beginn Diplomarbeit :' Bestimmung des Kristallfeldes in (ErY)$Al_2$ Einkristallen mittels ESR' |
| Jun. 1982 | Diplomprüfung |
| Aug. 1982 | Beginn der Doktorarbeit :'Untersuchung der lokalen Bindungsgeomtrie von Sauerstoff auf ausgesuchten Metallen und intermetallischen Verbindungen mittels Synchrotonstrahlung' |
| Okt. 1982 | 4 monatiger Aufenthalt in den USA am Stanford Synchroton Radiation Laboratory , California |
| Apr. 1984 | Heirat der Ärztin Helga Döbler, geb. Haack |
| Jun. 1984 | Geburt unseres Sohnes Jens |